

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
71. Jahrgang · Nr. 19 · Seite 585–636 · 7. Oktober 1959
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über die konstitutionelle Exaktheit in der makromolekularen Chemie

Von Prof. Dr. W. KERN¹⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Die makromolekulare Chemie hat die konstitutionelle Exaktheit und den hohen Stand der niedermolekularen organischen Chemie noch nicht erreicht, doch geht die Entwicklung in diese Richtung. Makromoleküle einheitlicher Größe (Molgewicht ~ 4000) und definierter, insbesondere gestreckter Gestalt (8 in p-Stellung verknüpfte Benzolringe, entsprechend 32 Atomen in einer Kette) wurden hergestellt und höhermolekulare werden angestrebt; Fragen der Konstellation können an solchen Molekülen untersucht werden. Die Synthese neuer makromolekularer Stoffe, insbesondere mit reaktiven Gruppen, ist zur Ausweitung der makromolekularen Chemie notwendig.

I. Einleitung

Wer heute nach einer Abgrenzung der makromolekularen Chemie Ausschau hält, findet etwa folgende Definition²⁾: Stoffe sind makromolekular, wenn ihre Moleküle aus mindestens 10^8 Atomen aufgebaut sind. Eine befriedigende Abgrenzung gibt es nicht. Die Verbundenheit der makromolekularen Chemie mit der konventionellen, niedermolekularen Chemie kann gar nicht besser illustriert werden als durch diese Unmöglichkeit der Abgrenzung.

Auch die vielfältigen, besonderen Eigenschaften makromolekularer Stoffe ermöglichen nur dann eine Abgrenzung, wenn man einen breiten Molekülgroßen-Bereich an der „oberen Grenze“ niedermolekularer und der „unteren Grenze“ makromolekularer Verbindungen außer Betracht lässt, mit anderen Worten, wenn man Extreme vergleicht und auf die Betrachtung der „Nahtstelle“ verzichtet.

Man kann auch nicht behaupten, daß die makromolekulare Chemie eine Domäne der organischen Chemie sei, nachdem die Untersuchungen einiger Elemente (S, Se) und typisch anorganischer Verbindungen (Polykieselsäuren, Pollyphosphorsäuren) ergeben haben, daß auch hier makromolekulare Strukturen vorliegen.

Vergegenwärtigt man sich die gesicherte Strukturlehre der organischen Chemie, nicht nur im Sinne von *Kekulé* und *Couper*, sondern auch im Sinne von *van't Hoff*, *Le Bel*, *v. Baeyer*, *Sachse* und *Mohr*, *Stuart*, also mit allen Folgerungen der Tetraederstruktur des C-Atoms, so wird deutlich, daß die makromolekulare Chemie den Stand und insbesondere die Exaktheit der niedermolekularen Chemie noch keineswegs erreicht hat. Es wird aber auch deutlich, daß die makromolekulare Chemie den Weg zur Exaktheit zu gehen hat.

Es sind drei Fragen, die sich dem organischen Chemiker aufdrängen und die mit den Methoden der organischen Chemie mit Aussicht auf Erfolg bearbeitet werden können:

1. Das Problem der Molekülgroße.

¹⁾ Vorträge bei einer Polymer Gordon Research Conference 1958 in USA und an anderen Orten.

²⁾ H. Staudinger: Organische Kolloidchemie, F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1950, 3. Aufl.

2. Die Stereochemie der Makromoleküle, einschließlich der Konstellation.

3. Die Synthese neuer makromolekularer Stoffe.

Diese Fragen stehen bei vielen Untersuchungen meines Arbeitskreises im Vordergrund des Interesses; ihre Ergebnisse sollen hier zusammengefaßt werden.

II. Das Problem der Molekülgroße

Wir haben gesehen, daß zwischen niedermolekularen und makromolekularen Verbindungen Unterschiede in der Molekülgroße bestehen, wenn auch keine feste Grenze angegeben werden kann. Ist dieser Unterschied in der Molekülgroße wirklich das Wesentliche, liegt er nicht tiefer?

Dazu ein Blick auf die Definition des reinen Stoffes bei niedermolekularen Verbindungen:

Ein reiner Stoff besteht aus Molekülen gleicher Größe und auch in stereochemischer Hinsicht identischen Baues.

Diese Definition ist so theoretisch, daß sie einer Ergänzung im Hinblick auf die experimentelle Realisierbarkeit und Prüfbarkeit bedarf:

Experimentell bezeichnet man einen Stoff dann als rein, wenn sich seine Eigenschaften bei Wiederholung der schon angewandten und anderer Reinigungsoperationen nicht mehr ändern.

Es gibt viele Beispiele, aus denen hervorgeht, wie entscheidend dieser Gesichtspunkt für die Konstitutionsaufklärung z. B. von Naturstoffen war. Das erste Ziel bei jeder Konstitutionsaufklärung ist die Gewinnung des reinen Stoffes; erst dann kann die chemische Arbeit beginnen. Sollte dies für makromolekulare Stoffe anders sein?

Dies bedeutet natürlich, daß der Chemiker die von ihm zu untersuchenden Stoffe nach der Leistungsfähigkeit seiner Reinigungsmethoden auswählt. In den ersten hundert Jahren der organischen Chemie wurden nur solche Stoffe bearbeitet, deren Reindarstellung nach den damals bekannten und im Laufe der Zeit immer höher entwickelten Methoden gelang. Dadurch wurden aber — geradezu automatisch — makromolekulare Stoffe ausgeschieden; sie wurden nicht bearbeitet, weil bei ihnen weder Destillation noch Kristallisation anwendbar sind.

Wie wichtig Trennungs- und Reinigungsmethoden sind, zeigt eindringlich der große Fortschritt, den die Chromatographie gebracht hat; erst sie hat z. B. im Anschluß an die Hydrolyse von Proteinen die quantitative Abtrennung und sichere Identifizierung der Aminosäuren und der Peptide ermöglicht.

Aber auch dann, wenn der Chemiker jener Zeit annahm, auch ohne Destillation oder Umkristallisation einen reinen, makromolekularen Stoff vor sich zu haben, mußte er bei dem Versuch, die Konstitution des Stoffes aufzuklären, scheitern. Die Aufstellung der Verhältnisformel war zwar bei einigen Homopolymeren noch möglich, z. B. beim Polystyrol, beim Naturkautschuk, bei der Cellulose. Aber bei vielen, typisch makromolekularen Stoffen war das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nicht anwendbar, z. B. bei Proteinen und Nucleinsäuren. Von der Gültigkeit dieses Gesetzes bei reinen Stoffen waren die Chemiker aber vollständig überzeugt. So ist es leicht verständlich, daß man die Bearbeitung makromolekularer Stoffe zurückstellte, da ja das Arbeitsfeld der organischen Verbindungen, die diese Schwierigkeiten nicht boten, so ungeheuer groß war.

Auch die Untersuchung synthetischer und natürlicher Homopolymerer mußte unterbleiben, weil zwar die Aufstellung der Verhältnisformel, nicht aber der Summenformel möglich war. Die Unmöglichkeit der Molgewichts-Bestimmung war hier entscheidend. Dazu kamen zunächst noch unüberwindbare theoretische Schwierigkeiten, weil man die Fähigkeit des Kohlenstoffatoms zur Verbindungsbildung unterschätzte. So konnte der so wichtige Begriff der polymerhomologen Reihen nicht gebildet werden, obwohl man die homologen Reihen kannte. Die Annahme der Existenz polymerhomologer Reihen durch H. Staudinger²⁾ und der Beweis ihrer Existenz leitete die Entwicklung der makromolekularen Chemie erst ein.

Es soll hier nicht besonders herausgestellt werden, daß makromolekulare Stoffe polymerhomologe Gemische mit charakteristischen Verteilungsfunktionen sind; das ist genügend bekannt. Die Betonung soll in diesem Augenblick auf „Gemische“ liegen. Die fraktionierte Fällung als Reinigungsoperation zeigt, daß die Eigenschaften der erhaltenen Fraktionen sich ändern, z. B. die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen. Auch diese Erfahrung, nicht nur der häufig auftretende und sicher nicht einladende harzartige Zustand, hat die frühzeitige Bearbeitung makromolekularer Stoffe, denen viele Forscher bei der Ausweitung ihrer Arbeitsgebiete begegneten, verhindert. Der erste Schritt zur Konstitutionsaufklärung, die Reindarstellung eines Stoffes mit definierten Eigenschaften im Sinne der niedermolekularen Chemie war nicht möglich. Es ist kein Zufall, daß auch die anorganische Chemie vor ähnlichen Problemen zurückschreckte und sie nur allmählich in Angriff nimmt.

Aus dieser Sachlage heraus kann man erneut an die Frage der Abgrenzung der niedermolekularen von der makromolekularen Chemie herantreten, dieses Mal nicht mit einer theoretischen, sondern mit einer experimentellen Definition:

Bei makromolekularen Stoffen, die aus Gemischen von Polymerhomologen bestehen, ist eine Trennung in chemische Individuen im Sinne der niedermolekularen Chemie nicht möglich, weil die Unterschiede zwischen benachbarten Gliedern polymerhomologer Reihen zu gering sind.

Die abtrennbaren Anfangsglieder solcher Reihen nennt man Oligomere; sie sind reine Stoffe im Sinne der niedermolekularen Chemie. Ihre Kenntnis und die Aufklärung ihrer Konstitution sind wichtig, weil dadurch die makromolekulare Chemie in der niedermolekularen wurzelt, in einem so fruchtbaren Boden. Kann es sich die makro-

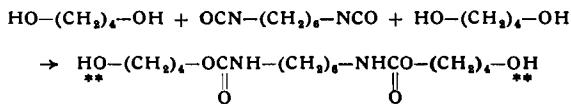
molekulare Chemie aber auf die Dauer leisten, sich nur mit Gemischen von Polymerhomologen zu beschäftigen, wenn zwar unsere Methoden der Polymerisation und Polykondensation solche Gemische liefern, wenn aber die makromolekulare Biochemie³⁾ die Existenz biologischer Makromoleküle einheitlicher Größe und definierter Konstitution nicht nur für möglich hält, sondern ihre ausgeklügelte experimentelle Methodik zur Aufklärung der Konstitution hierauf als Tatsache abstellt und dabei unstreitig Erfolg hat? Die Konstitutionsaufklärung eines biologisch wirksamen und auf Grund der Testmöglichkeit rein dargestellten Proteins wie des Insulins⁴⁾ ist ja nur dann denkbar, wenn dessen Makromoleküle streng definierte Struktur und einheitliche Molekülgröße haben, ähnlich wie die Oligopeptide. Man erkennt hier sehr deutlich die Tendenz, ja die Notwendigkeit, zur größeren Exaktheit in der makromolekularen Chemie.

Und dieser Wunsch wird nicht nur von der Biochemie unterstützt, sondern auch von der physikalischen Chemie und von der Physik, die bei der Untersuchung polymerhomologer Gemische mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Es wird sich also sehr lohnen, Überlegungen anzustellen, wie die Synthese von Makromolekülen einheitlicher Größe und definierter Struktur erreicht werden kann; vielleicht ergeben sich dabei auch Gesichtspunkte, wie solche Synthesen in der Natur erreicht werden. Die schrittweise Synthese, wie sie in der niedermolekularen Chemie üblich ist, führt nach unserem heutigen Wissen und Können nur zu Oligomeren, nicht zu Polymeren einheitlicher Molekülgröße; man denke an die Synthese von Oligopeptiden.

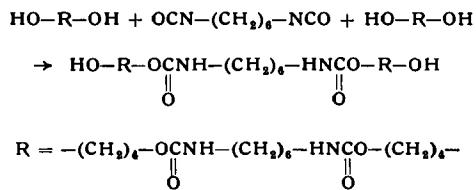
Weiter führt ein Verfahren, das schon von Fordyce und Hibbert⁴⁾ erkannt wurde, und das man heute „Duplikationsverfahren“^{5, 6)} nennt. Die beiden amerikanischen Forscher haben versucht, damit Polyäthylenoxyde einheitlichen Polymerisationsgrades aufzubauen; wie sich inzwischen ergeben hat, leider ohne Erfolg.

An einigen Beispielen der Diisocyanat-Chemie sei das Prinzip erläutert:

Ein Diisocyanat ergibt mit einem großen Überschuß eines Diols überwiegend ein Diurethan mit endständigen Hydr-



oxyl-Gruppen, also wieder ein Diol, das man isolieren und erneut mit dem Diisocyanat umsetzen kann:



Bei jeder Reaktionsstufe wird das ursprüngliche Molekugewicht etwa verdoppelt und die Voraussetzung für die nächste Duplikationsreaktion geschaffen.

³⁾ F. Sanger u. H. Tuppy, Biochem. J. 49, 463, 481 [1951].

⁴⁾ R. Fordyce, E. L. Lovell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 1905, 1910, 1912, 1916 [1939].

⁵⁾ W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. 11, 10 [1953]; 16, 89, 108 [1955].

⁶⁾ W. Kern u. K. J. Rauterkus, Makromolekulare Chem. 28, 221 [1958].

Bisher wurden drei Reihen von Oligo-urethanen einheitlicher Molekülgröße untersucht und Molgewichte bis etwa 4000 erreicht. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

n	Molgewicht	Fp [°C]
	$\text{HO}-\left[\text{(CH}_2\right]_4-\text{OCNH}-\text{(CH}_2)_6-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_4-\text{OH}^{\text{s},\text{?}}\right]_n$	
1	348	102–103
2	607	140–141
3	865	162–163
4	1123	170–171
5	1382	172–173
6	1641	174–175
7	1898	176–177
9	2415	177–179
	$\text{HO}-\left[\text{(CH}_2\right]_4-\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_4-\text{OH}^{\text{s}}\right]_n$	
1	476	133,5
2	862	127–128
3	1249	165–166
7	2792	193–197
15	5880	207–215
	$\text{HO}-\left[\text{(CH}_2\right]_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3-\text{OCNH}-\text{(CH}_2)_6-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3-\text{OH}^{\text{s}}\right]_n$	
1	380	66–67,5
3	929	123–125
5	1478	122–124
7	2026	121–124
15	4221	121–124

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Diol-oligo-urethane

Das Ergebnis jedes Syntheseschrittes wurde durch besonders sorgfältige Endgruppenbestimmungen kontrolliert. Die Oligo-urethane mit endständigen Hydroxyl-Gruppen ergeben mit markierten Monoisocyanaten, wie 3,5-Dibromphenylisocyanat, Derivate, die zur Charakterisierung, Reinheitsprüfung und Analyse geeignet sind. Einige Eigenschaften dieser Derivate sind in Tabelle 2 niedergelegt.

n	Molgewicht	Br-Gehalt [%] ber.	Br-Gehalt [%] gef.
	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_4-\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_4-\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}\right]_n$		
1	1030	30,02	29,91
2	1417	22,56	22,34
3	1803	17,70	17,81
7	3346	9,56	9,38
15	6434	4,97	4,65
	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3-\text{OCNH}-\text{(CH}_2)_6-\text{HNCO}\left]-\text{(CH}_2\right]_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3-\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}\right]_n$		
1	934	34,32	34,15
3	1483	21,56	21,57
5	2032	15,78	15,94
7	2580	12,39	12,55
15	4775	6,65	6,90

Tabelle 2. Eigenschaften einiger Derivate von Diol-oligo-urethanen^{8,9)}

⁷⁾ H. Sutter, Dissertation, Universität Mainz, 1958.

⁸⁾ H. Kalsch, Dissertation, Universität Mainz, 1958.

⁹⁾ R. J. Rauterkus, Dissertation, Universität Mainz, 1958.

Die Duplikations-Methode steht und fällt mit der Möglichkeit der Abtrennung des überschüssigen Ausgangsmaterials (vorhergehende Stufe) und der nicht gewünschten, aber auf Grund der Flory-Verteilung unvermeidbar entstehenden höhermolekularen Reaktionsprodukte⁶⁾. Wir haben immer noch die Hoffnung, daß die Trennung solcher Gemische durch Verteilung¹⁰⁾ zwischen zwei flüssigen Phasen oder durch Chromatographie die beträchtlichen Schwierigkeiten der Isolierung zu überwinden gestattet.

Es sei ausdrücklich festgestellt, daß die Duplikation nicht an die Diisocyanat-Chemie gebunden ist; man kann immer dann duplizieren, wenn Kondensation ohne Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

Es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß auch bei Polymerisationsreaktionen Maßnahmen getroffen werden können, die zu einer Vereinheitlichung der entstehenden Molekülgrößen führen; erinnert sei an das Verfahren der Initiierung mit intermittierendem Licht von Smith und Ewart¹¹⁾ oder mit „intermittierenden“, radikalbildenden Initiatorzusätzen von Zimm¹²⁾ oder das Verfahren der lebenden Polymeren von Szwarc¹³⁾ mit Hilfe anionisch wirksamer, metallorganischer Verbindungen.

III. Die Stereochemie der Makromoleküle, einschließlich der Konstellation

Niedermolekulare organische Verbindungen werden immer mit dem Bestreben synthetisiert, ein streng definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Man will nach bester Möglichkeit keine Gemische von Strukturisomeren. Ist dies bei der Synthese nicht möglich, darin werden die erhaltenen Isomeren nachträglich getrennt, weil die Reinigungsmethoden der niedermolekularen Chemie diese Trennung leisten.

Wie liegen aber die Dinge in der makromolekularen Chemie? Zunächst sei nochmals festgehalten, daß Polykondensation und Polymerisation in der üblichen Ausführungsform polymerhomologe Gemische liefern. Aber leider stimmt nicht einmal diese Aussage vollständig. Dazu würde nämlich gehören, daß die Endgruppen aller entstandenen Makromoleküle die gleichen sind. Bei linearen Polykondensationen, z. B. von ω -Hydroxsäuren oder ω -Aminosäuren unter besonders milden Bedingungen, kann man das noch annehmen, keineswegs aber bei allen Polykondensationen bifunktioneller Moleküle¹⁴⁾. Auch bei linearen Polymerisationen¹⁵⁾ ist dies, mindestens ohne bestimmte Vorsichtsmaßregeln, nicht der Fall. Häufig sind sogar die Endgruppen wegen des Einbaues von Initiatorbruchstücken und infolge von Übertragungsreaktionen gar nicht sicher bekannt. Die Kenntnis der Endgruppen gehört daher ebenfalls zu dem Bestreben nach größerer Exaktheit.

Hierher gehört auch die Aufklärung der zur Strukturisomerie führenden 1,2- oder 1,3-Addition der Grundbausteine, die eigentlich nur beim Polyvinylalkohol¹⁶⁾ gut untersucht ist. Welche Unregelmäßigkeiten bei Polymerisationsreaktionen zu erwarten sind, zeigt eindringlich die Untersuchung von Polyäthylenen.

¹⁰⁾ Unveröffentl. Versuche von E. Kuntz.

¹¹⁾ W. V. Smith u. R. H. Ewart, J. chem. Physics 16, 592 [1948].

¹²⁾ J. P. Bianchi, F. P. Price u. B. H. Zimm, J. Polymer Sci. 25, 27 [1957].

¹³⁾ H. Brody, M. Ladacki, R. Milkovich u. M. Szwarc, J. Polymer Sci. 25, 221 [1957].

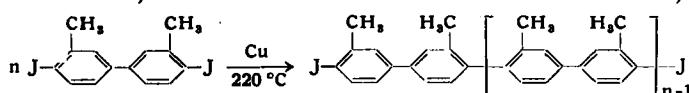
¹⁴⁾ W. Kern, R. Munk, A. Sabel u. K. H. Schmidt, Makromolekulare Chem. 17, 201 [1956]; W. Kern, R. Munk u. K. H. Schmidt, Makromolekulare Chem. 17, 219 [1956].

¹⁵⁾ W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. 161, 81, 289 [1943]; Makromolekulare Chem. 2, 127 [1948]. W. Kern, M. A. Achon, G. Schröder u. R. Schulz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 309 [1956].

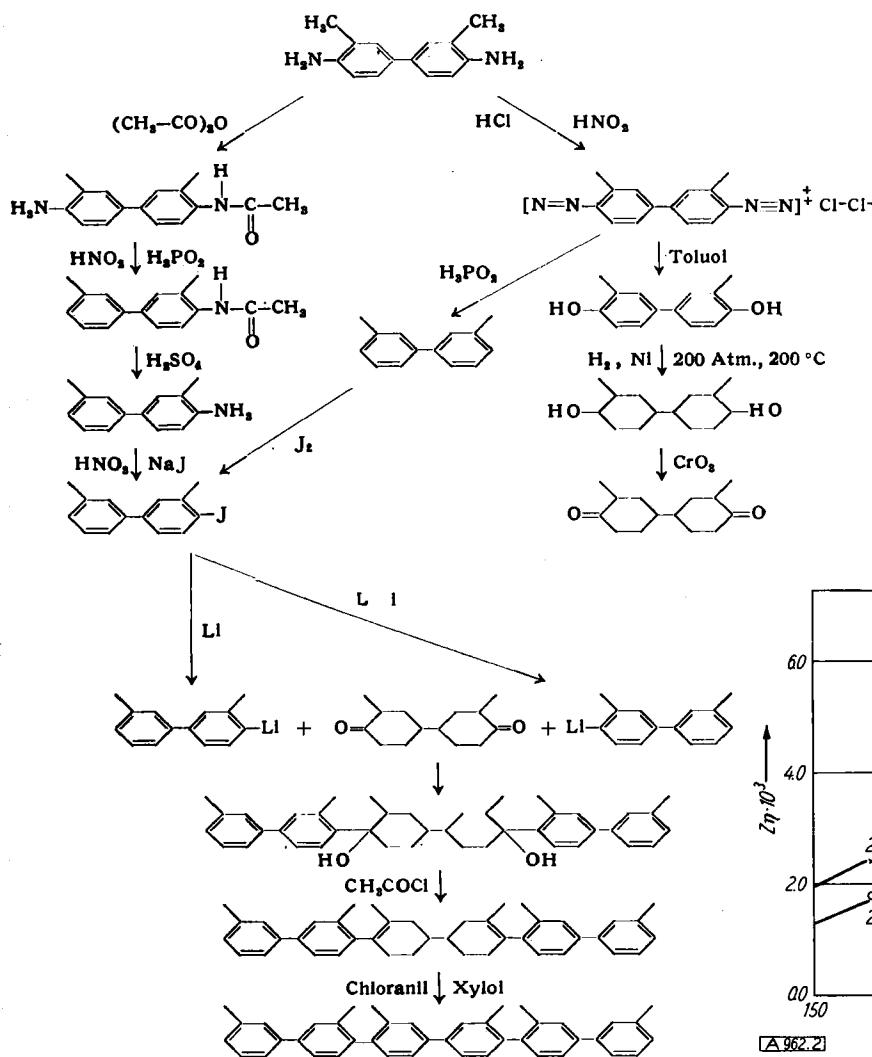
¹⁶⁾ H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927]; C. S. Marvel u. C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 [1938].

Obwohl theoretisch die Stereoisomeren der Doppelbindung und des asymmetrischen C-Atoms in Polymerketten schon vor langer Zeit gesehen wurden¹⁷⁾, ist sie erst nach der Entdeckung der stereospezifischen Katalyse¹⁸⁾ der Polymerisation bedeutungsvoll geworden. Die Synthese taktischer Kettenmoleküle ist ein besonders markanter Schritt zur Exaktheit in der makromolekularen Chemie.

Wird damit die Entwicklung abgeschlossen sein? Als Chemiker hat man noch an die Konstellation der Kettenmoleküle, also ihre durch die freie Drehbarkeit bedingte Gestalt zu denken, ein Problem, fast so alt wie die makromolekulare Chemie²⁾ selbst. Kann hierzu die organische Chemie überhaupt Aussagen machen? Dies ist der Fall, wenn es gelingt, Moleküle aufzubauen, bei denen die freie Drehbarkeit um Einfachbindungen keine Gestaltsänderung bewirkt. Es ist schon viel Arbeit aufgewandt worden, um nach Ullmann, Wurtz-Fittig oder Grignard lineare, starre, aber noch lösliche Makromoleküle herzustellen¹⁹⁾.



Die bei solchen metallorganischen Synthesen auftretenden Nebenreaktionen haben jedoch bisher einen entscheidenden Erfolg verhindert.



Synthese substituierter p-Oligo-phenylene (Formelschema)

¹⁷⁾ W. Kern in R. Houwink: Chemie und Technologie der Kunststoffe, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1939, 1. Aufl., S. 19.

¹⁸⁾ G. Natta, diese Ztschr. 68, 393 [1956].

¹⁹⁾ W. Kern u. R. Gehm, diese Ztschr. 62, 337 [1950]; W. Kern, R. Gehm u. M. Seibel, Makromolekulare Chem. 15, 170 [1955]; W. Kern, M. Seibel u. H. O. Wirth, ebenda 29, 164 [1959].

Aber Oligomere mit bis zu 8 in p-Stellung verknüpften Phenyl-Ringen sind auf dem im Formelschema (diese Seite unten) dargestellten Weg²⁰⁾ leicht zugänglich geworden. Es ist gelungen, zwei Reihen von substituierten Oligo-phenylenen mit seitenständigen Methyl- bzw. Methoxyl-Gruppen aufzubauen.

Methyl- und methoxyl-substituierte p-Oligo-phenylene sind im Gegensatz zu nicht-substituierten Produkten in verschiedenen Lösungsmitteln genügend löslich, um viscosimetrische und andere Untersuchungen zu erlauben.

Als bisher bemerkenswertestes Ergebnis dieser Untersuchungen hat zu gelten, daß Proportionalität zwischen Molekulargewicht (Kettenlänge) und spezifischer Viscosität Z_η gefunden wurde (Abb. 1 und 2), im Gegensatz zu allen theoretischen Berechnungen. Außerdem ist die spezifische Viscosität trotz unveränderlicher Kettenlänge der gelösten Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden; in „schlechten“ Lösungsmitteln ist sie geringer als in „guten“ (Abb. 2). Dieser Effekt kann nicht auf der Molekülgestalt, sondern nur auf der unterschiedlichen Solvatation beruhen. Ist es danach noch berechtigt, bei Kettenmolekülen mit veränderlicher Molekülgestalt entsprechende Viscositätsunterschiede durch gestreckte bzw. gekrüppelte Molekülgestalt zu interpretieren?

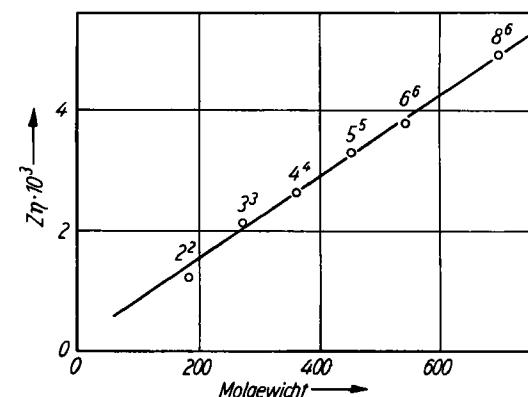


Abb. 1. Abhängigkeit der spezifischen Viscosität vom Molekulargewicht bei methyl-substituierten p-Oligo-phenylenen (in Toluol bei 20 °C). — Wir benennen hier und auch in Abb. 2 ein p-Oligo-phenylen nach der Anzahl der verknüpften Phenyl-Ringe mit einer arabischen Ziffer und setzen die Anzahl der seltenständigen Substituenten als Exponent; das Hexamethyl-sexiphenyl erhält so die Bezeichnung: 6⁶.

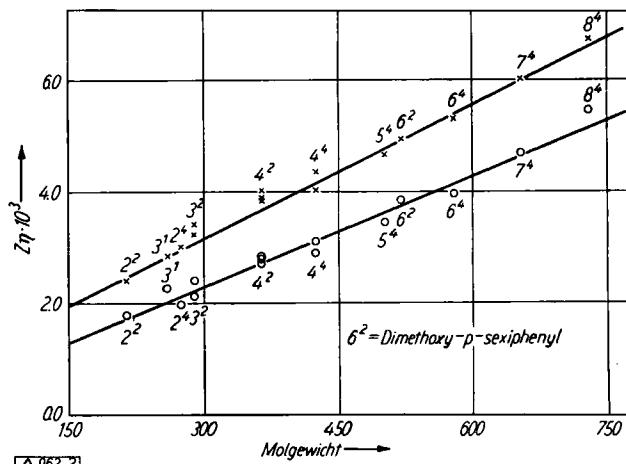


Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen Viscosität vom Molekulargewicht bei methoxyl-substituierten p-Oligo-phenylenen (○ = in Toluol, x = in symm. Tetrachloroäthan, bei 20 °C)

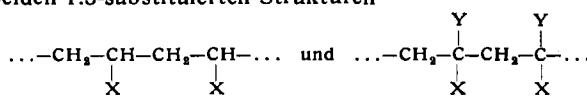
²⁰⁾ W. Kern, M. Seibel u. H. O. Wirth, Makromolekulare Chem. 29, 164 [1959]; W. Kern, H. W. Ebersbach u. I. Ziegler, Makromolekulare Chem., im Druck; W. Gruber, Dissertation, Universität Mainz, 1958; H. O. Wirth u. W. Kern, Kunststoffe-Plastics 6, 12 [1959].

Eine wichtige Erkenntnis haben diese Untersuchungen an linearen, starren Molekülen noch gebracht. Die seitenständigen Methyl- oder Methoxyl-Gruppen bewirken bei Oligo-phenylenen umso mehr eine Erhöhung der Löslichkeit (Herabsetzung des Schmelzpunktes), je unregelmäßiger sie angeordnet sind. Wenige unregelmäßig angeordnete Substituenten bewirken oft eine stärkere Erhöhung der Löslichkeit als mehr, aber regelmäßig angeordnete Substituenten.

IV. Die Synthese neuer makromolekularer Stoffe

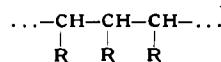
Betrachtet man die heute durch Polykondensation und Polymerisation zugänglichen makromolekularen Stoffe vom Standpunkt des organischen Chemikers, so kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß dem Reichtum der niedermolekularen Chemie eine gewisse Armut der makromolekularen Chemie gegenübersteht.

Für die weitere Betrachtung wollen wir uns auf Kohlenstoffketten, die keine kettenständigen Heteroatome enthalten, beschränken. Solche Ketten werden bisher fast ausschließlich durch Polymerisation von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen gewonnen. Das bedeutet, daß die beiden 1.3-substituierten Strukturen

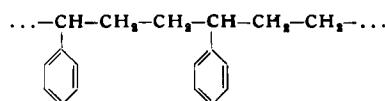


besonders gut zugänglich sind.

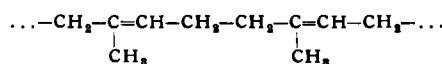
Aus Homologen des Diazomethans²¹⁾ erhält man 1.2-substituierte Ketten,



aus Derivaten des Propenylbenzols²²⁾ Molekülketten mit 1.4-Stellung der Substituenten:



Durch stereospezifische 1.4-Polymerisation von Dienen werden Molekülketten mit 1.5-Stellung der Seitenketten erhalten:



Wir kennen aber keine Methode, um Ketten mit größeren, einheitlichen Abständen der Substituenten aufzubauen.

Dazu kommt noch eine andere Einschränkung, die mit der Polymerisationsreaktion an sich zusammenhängt. Die Vielfalt der Substituenten X und Y, deren Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen polymerisierbar sind, ist zwar durchaus beachtlich, wenn man noch die ungesättigten Verbindungen mit solchen funktionellen Gruppen mitrechnet, die in maskierter Form polymerisiert werden können. Häufig kann man nach beendeter Polymerisation die erwünschte funktionelle Gruppe in einfacher Weise rege-

²¹⁾ H. Meerwein, diese Ztschr. 60, 78 [1948]; G. D. Buckley, L. H. Cross u. N. H. Ray, J. chem. Soc. [London] 1950, 2714; G. D. Buckley u. N. H. Ray, ebenda 1952, 3701.

²²⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73 [1935].

nerieren, z. B. Polyvinylalkohol aus Polyvinylacetat herstellen. Aber trotz der Vielfalt der Monomeren und vieler Arbeiten, besonders von G. Smets²³⁾ und dem eigenen Arbeitskreis²⁴⁾, ist die organische Chemie der Seitenketten von Makromolekülen, also die Chemie quer zur Hauptkette, noch recht dürftig. Es sei daran erinnert, daß erst in den letzten Jahren die mannigfachen Reaktionen polymerer Aldehyde, der Polyacroleine, durch R. C. Schulz²⁵⁾ beschrieben wurden, daß erst in letzter Zeit insbesondere von R. Hart²⁶⁾ polymere primäre Amine dargestellt wurden, daß auch polymere Sulfonsäuren und ihre Derivate²⁴⁾ oder polymere Mercaptane²⁷⁾ Beachtung finden, daß erst jetzt Polyallylalkohole²⁸⁾, polymere primäre Alkohole, bekannt geworden sind.

Verständlich ist diese Entwicklung schon, besonders vom Standpunkt des Chemikers aus, der Kunststoffe und künstlichen Kautschuk, Filme oder Fäden herzustellen beabsichtigt und nichts mehr fürchtet als das, was man als chemische Korrosion bezeichnen kann. Und reaktive Gruppen sind natürlich anfällig, z. B. gegen Autoxydation oder Hydrolyse.

Die Chemie an reaktiven Gruppen von Makromolekülen ist aber nicht einfach dieselbe Chemie, wie sie an entsprechenden Gruppen von niedermolekularen Verbindungen gut bekannt ist. Man beobachtet in manchen Fällen sterische Hinderung²⁴⁾, die man bei entsprechenden niedermolekularen Verbindungen nicht kennt. Andere Reaktionen wiederum verlaufen mit einer Leichtigkeit und Ausschließlichkeit, die nicht zu erwarten ist.

Wenn man nun aber eine Ausdehnung der makromolekularen Chemie in derselben Richtung, wie sie die niedermolekulare Chemie schon vollzogen hat und dies immer noch tut, in Betracht zieht, dann kann man sich unangenehmer Gefühle nicht erwehren; denn eine solche Expansion der makromolekularen Chemie würde einige heute noch gültige Grenzen sprengen; leider sind wir dabei aber in einer ähnlichen Situation wie beim Turmbau zu Babel: wir wissen nicht einmal, ob es gelingt, eine Nomenklatur aufzubauen, durch welche die Ergebnisse rationell dargestellt, registriert und geordnet werden können. Und doch wird der schon eingeschlagene Weg beschritten werden, und man kann nur ahnen, welche Bedeutung ihm einmal zukommen wird.

Zahlreichen Mitarbeitern, deren Anteil aus den Anmerkungen hervorgeht, danke ich für ihre unermüdliche Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, der Degussa, den Farbenfabriken Bayer und den Farbwerken Hoechst danke ich für ihre Unterstützung.

Ein eingegangen am 6. Mai 1959 [A 962]

²³⁾ G. Smets, diese Ztschr. 67, 57 [1955]; Ph. Teyssié u. G. Smets, J. Polymer Sci. 20, 351 [1956]; 27, 441 [1958]; 35, 519 [1959].

²⁴⁾ W. Kern u. R. C. Schulz, diese Ztschr. 69, 153 [1957].

²⁵⁾ R. C. Schulz, W. Kern u. Mitarb., Makromolekulare Chem. 17, 62 [1955]; 18/19, 4 [1956]; 20, 161 [1956]; 21, 227 [1956]; 24, 141 [1957]; 28, 58 [1958]; 28, 197 [1958]; 29, 190 [1959]; Kunststoffe 47, 303 [1957]; 48, 257 [1958]; Naturwissenschaften 45, 440 [1958].

²⁶⁾ R. Hart, Bull. Soc. chim. Belgique 65, 291, 571 [1956]; 66, 229 [1957]; Ind. chim. belge 20, 403 [1955].

²⁷⁾ J. Černý u. O. Wichterle: Symposium über makromolekulare Chemie, Prag, 1957.

²⁸⁾ E. Müller, Dissertation, Universität Mainz, 1958.