

## Chemische Reaktionen und Mikrotaktizität von Hochpolymeren

VON PROF. DR. G. SMETS  
UNIVERSITÄT LÖWEN (BELGIEN)

Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Aachen, 21. September 1961

*Bei interfunktionellen Reaktionen an Polymeren werden der Reaktionsverlauf und die Kinetik durch die Mikrotaktizität der Polymerenkette bestimmt. Das läßt sich u. a. an der Hydrolyse polymerer Ester und Amide verschiedener Taktizität und an Ringschlußreaktionen (Anhydridbildung) zeigen. Die physikalischen und physikochemischen Eigenschaften werden gleichfalls von der Taktizität beeinflusst.*

Bei organischen Reaktionen an Polyvinyl-Derivaten findet man häufig, daß die Ausbeuten erheblich geringer sind als bei den entsprechenden Reaktionen an niedermolekularen Homologen. In manchen Fällen wird sogar der Reaktionsverlauf selbst auf Grund der Wechselwirkung mit Nachbargruppen völlig verändert.

Zwei Fragen ergeben sich hier: Einmal die nach der Ursache dieser Unterschiede, zum anderen die, wie man die Beschränkungen dieser Reaktionen vermeiden kann. In dieser Arbeit sollen solche Effekte vernachlässigt werden, die auf einer eventuellen Heterogenität des Reaktionsmediums beruhen sowie Bedingungen, unter welchen die Quellung des Polymeren und die „Zugänglichkeit“ der funktionellen Gruppen geschwindigkeitsbestimmende Faktoren sind.

Die typischen Charakteristika polymerer Reaktionen lassen sich am besten beobachten, wenn man die innere Struktur des Polymeren zu dem Reaktionsverlauf selbst in Beziehung setzt, das heißt mit der Kinetik, oder mit irgendwelchen anderen wichtigen physikalischen Eigenschaften. Diese beiden Punkte sollen an Hand neuerer Arbeiten, darunter auch solcher aus unserem Laboratorium, besprochen werden.

### Monofunktionelle Reaktionen

Bei Reaktionen an Hochpolymeren, die monofunktionell sind, sind die Aktivierungsenergien gewöhnlich ungefähr so groß wie im Falle der niedermolekularen Verbindungen. Die relativ kleinen Geschwindigkeits-

unterschiede beruhen meist auf sterischen Effekten, die bei Hochpolymeren besonders ausgeprägt sind (Tabelle 1 und 2). In manchen Fällen werden die sterischen Effekte zum vorherrschenden Faktor; sie verursachen dann eine erhebliche Verringerung des Gesamtumsatzes.

Polymer	$E_A$ (kcal/Mol)	log $PZ$
Poly-N-vinylpyrrolidon	$25 \pm 1$	11,7
N-Isopropyl-2-methyl-pyrrolidon	$27 \pm 0,5$	12,3
Copolymeres aus 68 % Vinylpyrrolidon + 32 % Maleinsäure	$16 \pm 1$	6,3
Pyrrolidon-N-essigsäure	$17 \pm 0,5$	7,3

Tabelle 1. Hydrolyse von Lactamen [1]

Polymer	$k_1 \cdot 10^5$				$E_A$ (kcal/Mol)	log $PZ$
	35 °C	50 °C	65 °C	80 °C		
Polyacrylamid (1. Schritt)	44	1,2	2,5		14,16	5,63
Copolymeres aus 58 % Vinylpyrrolidon + 42 % Acrylamid	61	2,02	4,94		14,5 14,2	5,55 5,56
Isobutyramid						
Polyacrylamid (2. Schritt)		13	32	77	13,71	4,4
Copolymeres aus 36 % Acrylsäure + 64 % Acrylamid		14	27	89	13,75	4,1

Tabelle 2. Alkalische Hydrolyse von Polyacrylamid und Acrylamid-Copolymeren [2]

[1] A. Conix, G. Smets u. J. Moens, *Ricerca Scientifica* 25, 1 (1955).

[2] J. Moens u. G. Smets, *J. Polymer Sci.* 23, 931 (1957).

In Ausnahmefällen machen sie die Reaktion sogar praktisch unmöglich. Ein typisches Beispiel ist die alkalische  $S_N2$ -Hydrolyse von Polymethylmethacrylat. Hier ist der Angriff „von hinten“ durch das  $OH^-$ -Ion infolge der tertiären Substitution der Kette verhindert. Sobald man jedoch Säurefunktionen in die Polymerkette einbaut, wie dies bei Copolymeren aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure der Fall ist, läuft die Hydrolyse in 1 n NaOH langsam ab, und bei verschiedenem Säuregehalt (28,9; 49,5; 58,5 bzw. 72 Mol-%) nähern sich alle Copolymeren asymptotisch dem gleichen Endwert (etwa 83 bis 85 %). Wie Abb. 1 zeigt, lassen sich die Umsatzkurven durch eine waagerechte Verschiebung annähernd

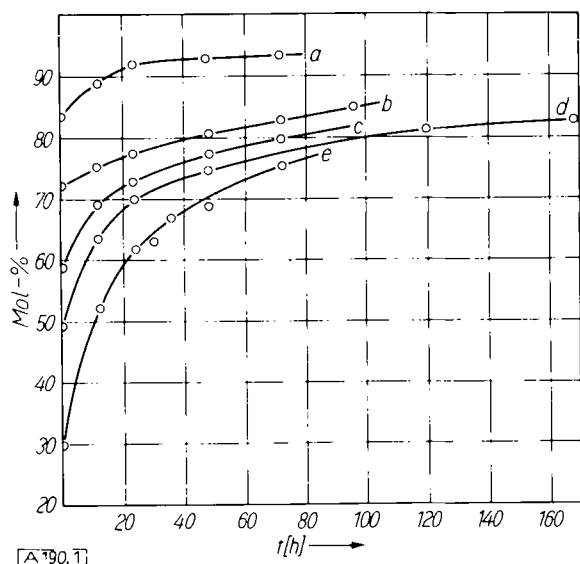


Abb. 1. Hydrolyse von Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copolymeren in 1 n NaOH. Säuregehalt: (a) 83 %, (b) 72 %, (c) 58,5 %, (d) 49,5 %, (e) 28,9 % [3]

zur Deckung bringen. Das bedeutet, daß zwischen diesen Polymeren im Verhalten gegen das Hydroxyl-Ion kein Unterschied besteht. Der von 100 % verschiedene Grenzwert des Umsatzes beruht auf der elektrostatischen Abstoßung, welche einen weiteren Angriff durch Hydroxyl-Ionen verhindert, wenn die Zahl der negativen Ladungen einen gewissen Wert erreicht.

### Interfunktionelle Reaktionen

Unter milderen Reaktionsbedingungen, d. h. bei der Hydrolyse dieser Methacryl-Copolymeren in gepuffertem saurem Medium oder im  $pH$ -Bereich zwischen 10 und 12,5, verschwindet der monofunktionelle Charakter der Reaktion. Sie wird nunmehr interfunktionell. In diesem Falle spielt die Taktizität des Systems eine entscheidende Rolle und wird zu einem geschwindigkeitsbestimmenden Faktor.

Der hydrolytische Schritt beruht nunmehr hauptsächlich auf einer Wechselwirkung der Estergruppen mit Nachbargruppen (Carbonsäure- oder Carboxylat-Gruppen) [4]. Daß hier ein intramolekularer Reaktionsmecha-

[3] G. Smets u. W. Deloecker, J. Polymer Sci. 41, 375 (1959).

[4] W. De Loecker u. G. Smets, J. Polymer Sci. 40, 203 (1959).

nismus vorliegt, ließ sich durch den Vergleich mit der Hydrolyse eines wasserlöslichen Methylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymeren leicht zeigen. Da der Gehalt an Methacrylat relativ klein war (13,5 Mol-%), darf man annehmen, daß in diesem Copolymeren jede Estergruppe von Vinylpyrrolidon-Einheiten umgeben ist. Die Konzentration des Copolymeren wurde so gewählt, daß die Konzentration an Estergruppen genau so groß war wie die Konzentration an Estergruppen in den 50 bzw. 72 Mol-% Säure enthaltenden Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copolymeren. Der Lösung wurde Essigsäure oder Polymethacrylsäure zugesetzt und sodann teilweise neutralisiert, so daß ein bestimmtes Verhältnis  $Q$  von Carbonsäure-Gruppen zu Carboxylat-Gruppen eingestellt wurde. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Säure-Ester-Copolymeren lagen in der Größenordnung  $10^{-6}$ , wogegen die Geschwindigkeitskonstante für das Ester-Vinylpyrrolidon-Copolymere nur etwa  $10^{-8}$  betrug, also um einen Faktor 100 kleiner war (und zwar sowohl in Gegenwart von Essigsäure wie auch in Gegenwart von Polymethacrylsäure). Wenn man berücksichtigt, daß Essigsäure eine wesentlich stärkere Säure als Polymethacrylsäure oder die copolymere Säure ist, so sind die Differenzen noch größer. Diese Experimente zeigen eindeutig, daß intermolekulare funktionelle Wechselwirkungen im Vergleich zu intramolekularen funktionellen Wechselwirkungen (wobei die Estergruppen mit direkt benachbarten Carbonsäure- oder Carboxylat-Gruppen reagieren) praktisch vernachlässigbar sind.

Ein zweiter Beweis für das Vorliegen eines intramolekularen Reaktionsmechanismus läßt sich dadurch führen, daß man die Reaktion bei doppelt so großer Konzentration ausführt (Tabelle 3, vierte Kolonne). Verdoppelt

$Q = \frac{[\text{Carboxyl}]}{[\text{Carboxylat}]}$	Säuregehalt (Mol-%)	relative Hydrolysegeschw. bei Esterkonz. (Mol/l)	
		0,0312	0,0624
1	72	3	
	83	5,8	
2	72	3,5	
	83	6,3	
3	72	7,6	15,5
	83	13,6	26,5
7	72	3,5	7,4
	83	6,9	13

Tabelle 3. Einfluß der Konzentration des Copolymeren auf die Hydrolysegeschwindigkeit

man die Konzentration des Copolymeren, so verdoppelt man damit sowohl die Konzentration an Carbonsäure- als auch an Ester-Funktionen. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt jedoch nur auf das Doppelte (nicht auf das Vierfache). Dieses Ergebnis zeigt, daß offenbar ein Säure-Ester-Paar als eine kinetische Einheit fungiert und daß die Reaktion durch Wechselwirkung zwischen Nachbargruppen zustandekommt. An den Ergebnissen der Tabelle 3 ist ferner interessant, daß die Hydrolysegeschwindigkeit bei einem Neutralisationsverhältnis  $Q = 3$  bedeutend größer (doppelt so groß) ist als bei allen anderen  $Q$ -Werten. Auf Grund von Strukturwahrscheinlichkeits-Rechnungen läßt sich zeigen, daß die

direkte Nachbarschaftsbeziehung nicht erklären kann, warum nur ein bestimmter Prozentsatz der Estergruppen verseift wird und warum dieser Prozentsatz durchweg erheblich kleiner ist als die Gesamtzahl von 1.2-Konfigurationen. Beispielsweise sind in einem Copolymer mit 86,5 Mol-% Säure theoretisch 75 % Estergruppen als 1.2-Paar vorhanden und somit hydrolysierbar; experimentell werden indessen nur 45 % der Estergruppen hydrolysiert.

### Stereospezifität

Der direkte Beweis für die Stereospezifität der funktionellen Wechselwirkung läßt sich in folgender Weise führen: Hydrolysiert man ein Copolymeres, welches 60 Mol-% Säure enthält, bei einem Neutralisationsverhältnis  $Q = 1$ , so verläuft die Reaktion zunächst schnell, wird aber dann in einem zweiten Schritt sehr viel langsamer (Abb. 2), ehe sie 72 % Säuregruppen erreicht. Hydrolysiert man nun ein Copolymeres mit 72 Mol-% Säuregruppen, so läßt sich wieder ein Schritt definieren, der bedeutend schneller verläuft als der zweite Schritt des 60%-Copolymeren. Auch die Hydrolysegeschwindigkeit des 72%-Copolymeren nimmt sukzessive ab. Hat man einen Gehalt von 83 % Säuregruppen erreicht, so kann man die Hydrolysegeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit für ein 83 Mol-% Säuregruppen enthaltendes Copolymeres vergleichen; wieder hydrolysiert dieses bedeutend schneller als das 72%-Copolymeres.

Dieses Verhalten wird durch Abb. 2 wiedergegeben. Sie zeigt, daß das kinetische Verhalten zweier Copolymerer,

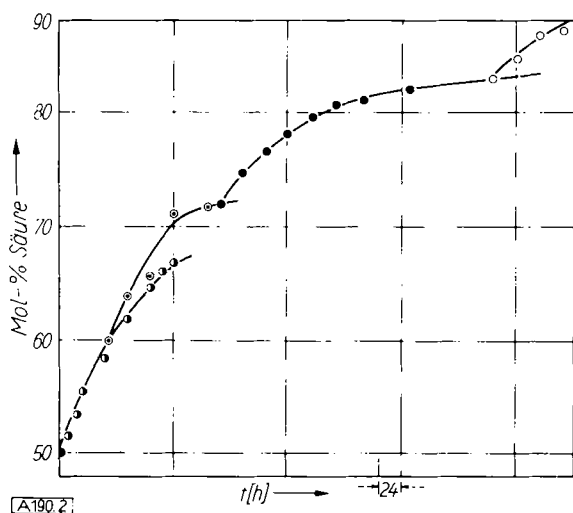


Abb. 2. Sukzessive Hydrolyse verschiedener Methacrylsäure-Methacrylat-Copolymerer. Einfluß der stereochemischen Zusammensetzung.  
 (●) 50 Mol-% Säure, (○) 60 Mol-% Säure, (●) 72 Mol-% Säure, (○) 80 Mol-% Säure

welche die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen, sehr verschieden sein kann. Ähnliche Zusammenhänge hat man kürzlich auch für Acrylsäure-Methylacrylat-Copolymere gefunden. Sie bestätigen die Allgemeingültigkeit unserer Feststellungen.

Man muß aus diesen Experimenten den Schluß ziehen, daß die stereochemische Zusammensetzung solcher Co-

polymerer eine bedeutende Rolle spielt. Diese Annahme wird auch durch Ergebnisse gestützt, die an der alkalischen Hydrolyse von Polymethylmethacrylat-Proben verschiedener Taktizität sowie an der Hydrolyse von Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymeren verschiedener Taktizität gewonnen wurden. Glavis [5] konnte auf Grund von Messungen des zeitlichen Umsatzes zeigen, daß konventionelles (ataktisches) Polymethylmethacrylat und syndiotaktisches Polymeres relativ langsam hydrolysieren, während die Hydrolyse des isotaktischen Polymeren sehr rasch verläuft und zu einem höheren Endumsatz führt als die anderen Typen. Das unterschiedliche Verhalten gegenüber der alkalischen Hydrolyse ließ sich sogar zur Trennung von Gemischen der verschiedenen Polymertypen benutzen (diese Versuche wurden allerdings in heterogenem Medium ausgeführt). Säurekatalysierte Reaktionen in homogenem Medium zeigten ähnliche Unterschiede. Es erschien daher sehr wahrscheinlich, daß diese Unterschiede in der chemischen Reaktivität auf Unterschiede in der inneren Struktur der Copolymeren zurückzuführen sind. Wir haben die Hydrolysegeschwindigkeit von Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copolymeren gleicher chemischer Zusammensetzung, aber verschiedener Taktizität, in homogenem wäßrigem Medium gemessen, um diese Annahmen direkt zu verifizieren. Die direkte Synthese solcher Copolymerer verschiedener Taktizität wurde bisher noch nicht beschrieben. Sie wurden daher durch partielle Hydrolyse der entsprechenden Polymethylmethacrylate dargestellt, deren innere Struktur Fox und Mitarbeiter [6-10] beschrieben haben. Dabei wurde implizite angenommen, daß die Taktizität der Polymerketten während der Hydrolyse ungeändert bleibt [11].

Die syndiotaktischen Copolymeren, welche aus einem durch phenylmagnesiumbromid-initiierte Polymerisation hergestellten Polymethylmethacrylat durch Hydrolyse in schwefelsaurer Lösung gewonnen wurden, hydrolysieren vier bis fünf mal schneller als konventionelle Copolymere. Dagegen zeigen Copolymere, die bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aus einem mit Benzoin photoinitierten Polymethylmethacrylat gewonnen wurden, sehr kleine Hydrolysegeschwindigkeiten, und sie lassen sich bei hoher Säurekonzentration nicht weiter hydrolysieren. Die Meßwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Ähnliche Ergebnisse wurden für konventionelle und isotaktische Acrylsäure-Methylacrylat-Copolymere erhalten [12]. Das konventionelle Copolymere wurde durch direkte Copolymerisation von Acrylsäure und Methylacrylat in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Azo-bis-isobutyronitril dargestellt. Das isotaktische Copolymere

- [5] F. J. Glavis, J. Polymer Sci. 36, 547 (1959).
- [6] R. G. J. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones u. D. G. M. Wood, Chem. and Ind. (London) 1958, 1323.
- [7] T. G. Fox, W. E. Goode u. J. D. Strobe, AP. 652267, 11. 4. 1957 (Röhm & Haas).
- [8] T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell u. J. D. Stroupe, J. Amer. chem. Soc. 80, 1768 (1958).
- [9] J. D. Stroupe u. R. E. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 80, 2341 (1958).
- [10] T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, G. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell u. J. D. Stroupe, J. Polymer Sci. 31, 173 (1958).
- [11] G. Smets u. W. De Loecker, J. Polymer Sci. 45, 461 (1960).
- [12] G. Smets u. W. Van Humbeeck, J. Polymer Sci., im Druck.

Säuregehalt (Mol-%)	$Q = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{COO}^-]}$	$k \cdot 10^{-6}$		
		konven- tionell	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ - initiiert	photoiniti- iert (+ Benzoin)
40,6	1			0,8
	3			0,8
50	1	1,3		
	3	1,0		
60	1	1,3		0,3
	3			0,3
72	1	0,9	4,2	
	3	2,6		
78,3	1		5,3	
83	1	1,1	5,6	0
	3	3,0	16,8	0

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Methacrylsäure-Methacrylsäureester-Copolymeren verschiedener Taktizität bei 110 °C

wurde durch Hydrolyse von isotaktischem Poly-tert.-butyl-acrylat erhalten. Die isotaktische Polyacrylsäure wurde mit Diazomethan teilweise methyliert. In dieser Serie sind die Geschwindigkeiten für die isotaktischen Copolymeren drei- bis fünfmal größer als für die konventionellen Copolymeren (Tabelle 5).

isotaktisch			konventionell		
Säure- gehalt (%)	$Q = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{COO}^-]}$	$k \cdot 10^6$	Säure- gehalt (%)	$Q = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{COO}^-]}$	$k \cdot 10^6$
80	0	14	80,5	0	3,1
	1	16,5		1	5,8
	2	19		2	7,9
67	0	14	64,5	3	9,2
	1	15		0	5,1
	2	17		1	5,4
				2	6,7

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse isotaktischer und konventioneller Copolymerer aus Acrylsäure und Methylacrylat

Die Hydrolyse von Polyacrylamid läßt sich ebenso interpretieren [13]. Polyacrylamid läßt sich leicht hydrolysieren und verhält sich in saurem Medium wie sein Homologes, Isobutyramid. In gepufferter saurer Lösung wurde jedoch eine autokatalytische Beschleunigung der Reak-

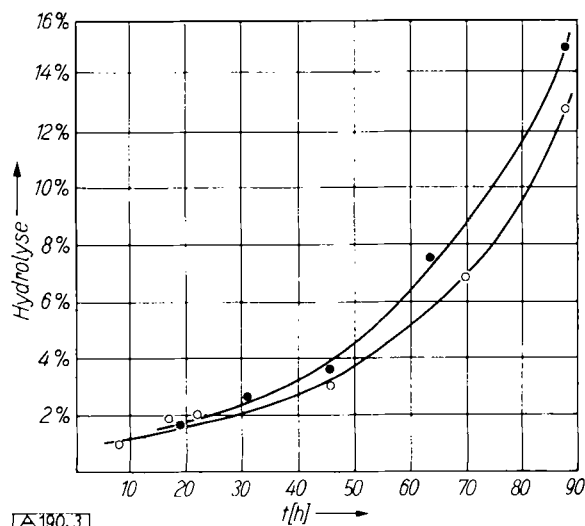


Abb. 3. Autokatalyse bei der Hydrolyse von Polyacrylamid in Gegenwart von Maleinsäure (o) oder Essigsäure (●)

[13] G. Smets u. A. M. Hesbain, J. Polymer Sci. 40, 217 (1959).

tion festgestellt, sobald 3 % der Amid-Gruppen hydrolysiert sind. Auch dieses Verhalten beruht wieder auf der intramolekularen Wechselwirkung der Carbonsäure-Gruppen mit benachbarten Amid-Gruppen (Abb. 3).

Acrylamid-Acrylsäure-Copolymere hydrolysieren in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt erfolgt eine rasche Hydrolyse. Indessen hydrolysieren nur 40 % der Amid-Gruppen, welche Carboxyl-Gruppen benachbart sind, auf Grund einer günstigen stereochemischen Konfiguration. Die Geschwindigkeitskonstante ist etwa 3000 mal größer als die Konstante für Polyacrylamid in gepufferter essigsaurer Lösung bei gleichem  $pH$ . Der zweite Schritt läuft sehr langsam ab. Die Stereospezifität dieser Reaktion wurde wiederum an dem unterschiedlichen Verhalten zweier Copolymerer der gleichen Zusammensetzung, aber unterschiedlicher innerer Struktur, demonstriert. Die Hydrolyse eines 85 Mol-% Säure enthaltenden Copolymeren verlangsamte sich nach einem anfänglichen raschen Schritt, ehe 90 % Carboxyl-Gruppen gebildet sind. Hingegen hydrolysiert ein Copolymeres mit 90 Mol-% Carboxyl-Gruppen, das durch direkte Copolymerisation hergestellt wurde, wiederum erheblich rascher (Abb. 4).

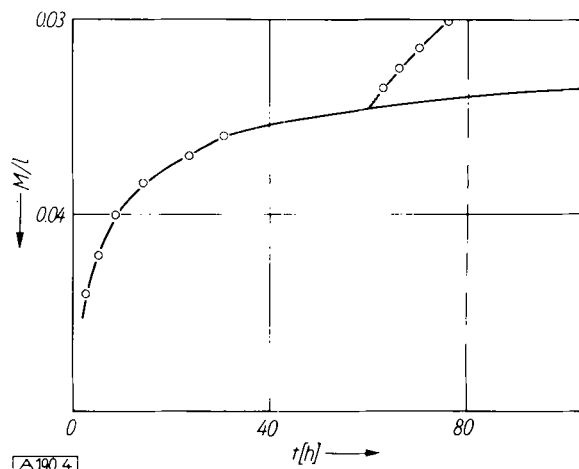


Abb. 4. Geschwindigkeit der Hydrolyse von Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren. Einfluß der Stereospezifität.

Obere Kurve: 90 % Säure; untere Kurve: 85 % Säure

Auch die Ergebnisse, die Morawetz und Mitarbeiter [14-17] bei der Hydrolyse von Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 2 Mol-% eines Acryl- oder Methacrylsäure-p-nitrophenylesters erhielten, sind auf der Basis der Mikrotaktizität der Polymerkette zu interpretieren. Bei  $pH = 6$  hydrolysieren die p-Nitrophenylmethacrylat-Einheiten etwa  $10^6$  mal schneller als der homologe Trimethylessigsäure-p-nitrophenylester. Copolymeren, die Methacrylsäureester-Einheiten in einer Methacrylsäure-Kette enthalten, ergaben für Reaktionen erster Ordnung charakteristische Diagramme mit ausgeprägter Krümmung nach unten. Sie verhalten sich so, als ob sie zwei Sorten Estergruppen sehr verschiede-

[14] H. Morawetz u. P. E. Zimmering, J. physic. Chem. 58, 753 (1954).

[15] H. Morawetz u. E. W. Westhead, J. Polymer Sci. 16, 273 (1955).

[16] H. Morawetz u. I. Oreskes, J. Amer. chem. Soc. 80, 2591 (1958).

[17] H. Morawetz u. E. Gaetjens, J. Polymer Sci. 32, 526 (1958).

ner Reaktivität enthielten, deren Geschwindigkeitskonstanten ein Verhältnis von etwa 10 bis 14 bilden. Die Autoren schlossen auf einen Reaktionsmechanismus, bei welchem die Estergruppe durch die Carboxylat-Gruppe angegriffen und intermediär ein Säureanhydrid gebildet wird. Die Cyclisierung muß dabei von der sterischen Konfiguration des Esters und der Carboxylat-Gruppe (die die gleiche oder entgegengesetzt sein kann) direkt beeinflußt werden.

Um dieses Phänomen aufzuklären, wurden die Hydrolysegeschwindigkeiten der Monoester von meso- und rac.-2,3-Dialkylbernsteinsäuren in einem *pH*-Bereich verglichen, wo die Geschwindigkeit durch den Angriff benachbarter Carboxylat-Gruppen bestimmt wird. Tatsächlich ergab sich eine Parallele zu den intramolekular katalysierten Reaktionen, welche während der letzten Jahre von *Bender* und Mitarbeitern [18] an den Beispielen Methyl-hydrogenphthalat, Acetylsalicylat, Glutarsäuremono-p-nitrophenylester, Phthalamidsäure, Phthalimid und o-Carboxyphthalimid beschrieben wurden.

Unseres Erachtens ist diese Diskussion indessen nicht schlüssig, da 2,4-Dialkylglutarsäure-monoester das entsprechende Homologe wäre und nicht das Bernstein-säure-Derivat. Ferner wurde der Einfluß der Mikrotaktizität nicht untersucht, obwohl man Polyacryl- und Polymethacryl-Systeme verschiedener Taktizität synthetisieren kann. So haben kürzlich kernmagnetische Resonanzmessungen von *Bovey* [19] ergeben, daß Polymethylmethacrylat und Polymethacrylsäure, die durch Radikalpolymerisation hergestellt wurden, etwa 8 bis 12 % isotaktische Triaden enthalten, 55 % sind syndiotaktisch (nächste Nachbarn mit entgegengesetzter Konfiguration), und der Rest besitzt eine heterotaktische Struktur (ein nächster Nachbar mit gleicher und einer mit entgegengesetzter Struktur). Offenbar können diese unterschiedlichen stereochemischen Konfigurationen die Ergebnisse von *Morawetz* et al. leicht erklären.

## Cyclisierungen

Im Zusammenhang mit diesen Experimenten muß vom rein organischen Standpunkt aus darauf hingewiesen werden, daß Cyclisierungsreaktionen an einer Polymerkette sehr stark von der stereochemischen Struktur des Polymergerüsts abhängen werden. Ergebnisse auf diesem Gebiet liegen indessen bisher nur in sehr geringer Zahl vor. Wir wollen deshalb kurz einige Ergebnisse betrachten, die vor kurzem beim Studium der Dehydratisierung von Polyacryl- und Polymethacrylsäuren zu den entsprechenden Polyanhydriden erhalten wurden. Polyacrylsäureanhydrid kann beispielsweise durch Polymerisation von Acrylsäureanhydrid mittels des von *Butler* [20] beschriebenen Cyclopolymerisationsprozesses dargestellt werden. Das bei 35 °C gewonnene Polymere enthält einen hohen Prozentsatz (60 bis 80 %) von Anhydrid-Ringen mit syndiotaktischer Struktur, d. h. nächsten Nachbarn mit entgegengesetzter Konfigura-

tion. Bei mehrstündigem Erhitzen in Dimethylformamid oder in Gegenwart von Pyridin isomerisiert es zum isotaktischen System, wahrscheinlich über einen Enolisierungs-Mechanismus. Dieser Konfigurationswechsel ließ sich durch Vergleich der IR-Spektren mit denen der entsprechenden rac.- und meso-2,4-Dimethylglutarsäureanhydride sowie aus den kernmagnetischen Resonanzspektren erschließen [21].

Bei Hydrolyse in der Kälte ergeben diese Polyacrylsäureanhydride die entsprechenden Säuren mit der gleichen Taktizität wie das Stammpolymere. Die syndiotaktische Polyacrylsäure läßt sich durch Behandlung mit Thionylchlorid nicht wieder cyclisieren, d. h. sie kann nicht wieder in das ursprüngliche Cyclopolymere übergehen. Hingegen cyclisiert konventionelle Polyacrylsäure, welche durch radikalische Polymerisation hergestellt wurde, nacheinander in zwei deutlich zu unterscheidenden Schritten, wobei der zweite Schritt fünf bis sechs mal langsamer verläuft als der erste. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich wieder dadurch interpretieren, daß eine bestimmte Menge isotaktischer Paare vorhanden ist, die für die schnelle Cyclisierung verantwortlich sind (etwa 36 bis 40 %), wogegen die Weiterreaktion nur langsam ablaufen kann, weil die andersartige Konfiguration (syndiotaktisch) eine vorgelagerte langsame Isomerisierung erfordert [22].

Im Gegensatz dazu tritt bei der Behandlung von Polymethacrylsäuren verschiedener Taktizität mit Essigsäureanhydrid in jedem Falle eine sehr rasche Cyclisierung ein, ohne daß sich Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen lassen. Die Polymerisation des gemischten Methacrylsäure-essigsäure-anhydrids ergibt überdies praktisch reines Polymethacrylsäureanhydrid unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäureanhydrid. Wie man aus diesen Ergebnissen erkennt, ist dieses Teilgebiet der Polymerchemie praktisch noch vollkommen unerforscht und bedarf weiterer Untersuchungen. Die Natur und die Ausbeute der meisten Reaktionen, für welche eine intramolekulare Wechselwirkung festgestellt wurde, muß stark von der Mikrotaktizität der Kette abhängen. So ist es zum Beispiel sehr wahrscheinlich, daß die Hydrolyse von Polyvinylacetalen, die durch die benachbarten Alkoholfunktionen stark beeinflußt wird, in Abhängigkeit von der Taktizität des Ausgangsmaterials erhebliche Verhaltensunterschiede zeigen wird. Bisher ist dies jedoch noch nicht untersucht worden.

## Physikalische Eigenschaften und Taktizität

Schließlich soll noch hervorgehoben werden, daß die Mikrotaktizität der Kette neben ihrem Einfluß auf die Kinetik und auf den Verlauf vieler organischer Reaktionen auch die physikalischen und physikochemischen Eigenschaften der Polymeren erheblich beeinflussen muß. In dieser Hinsicht sind Untersuchungen von *Loebl* [23] an Polysäuren recht reizvoll. Man weiß, daß zur Deutung

[18] M. L. Bender, Chem. Reviews 60, 1 (1960).

[19] F. A. Bovey u. G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci. 44, 173 (1960).

[20] G. B. Butler u. A. Crawshaw, J. Amer. chem. Soc. 80, 5464 (1958).

[21] J. Mercier u. G. Smets, J. Polymer Sci., im Druck.

[22] A. Poor, Privatmitteilung.

[23] E. M. Loebl u. J. J. O'Neill, J. Polymer Sci. 45, 538 (1960).

der potentiometrischen Titrationskurven von Polysäuren die Berücksichtigung der ersten und vielleicht auch der zweiten Nachbargruppenwechselwirkung nötig ist. Daher ist es sehr interessant, das Verhalten von Polysäuren zu untersuchen, die sich nur hinsichtlich ihrer Stereospezifität unterscheiden. Während zwischen stereoregulärer und ataktischer Polyacrylsäure keine Unterschiede gefunden werden konnten [24], stellte *Loebl* im Falle der Polymethacrylsäuren deutliche Unterschiede fest. Die isotaktische Säure ist eine schwächere Säure als die ataktische; die gemessenen Säuredissoziationskonstanten unterscheiden sich um etwa 0,3 *pK*-Einheiten, und zwar unabhängig vom Neutralisationsgrad und praktisch auch von der Gegenwart von Fremdsalzen. Die Dissoziationsenthalpie der isotaktischen Säure beträgt bei jedem Neutralisationsgrad ungefähr null, während die der ataktischen Säure negativ ist und mit steigendem Neutralisationsgrad sinkt:

$$\Delta H_{\text{Diss}} = -0,7 \text{ kcal}$$

$$\frac{d(\Delta H_{\text{Diss}})}{d\alpha} = -0,3 \text{ kcal/Neutralisationsgrad}$$

[24] *M. L. Miller, M. C. Botty u. C. E. Rahn*, *J. Colloid Sci.* **15**, 83 (1960).

Gleichgewichtsmessungen haben gezeigt, daß die isotaktische Säure Kupfer(II)-Ionen bedeutend fester bindet als die ataktische Form. Daß diese Unterschiede im Ionenbindungsvermögen (Protonen und Kupfer(II)-Ionen) auch bei hohen Salzkonzentrationen fortbestehen, beweist eindeutig die Bedeutung der Nachbargruppenwechselwirkung.

## Ausblick

Man muß aus diesen Ergebnissen den Schluß ziehen, daß die Mikrotaktizität der Polymerketten einen grundlegenden und zugleich neuartigen Aspekt für die Polymerchemie darstellt, der zur Interpretation gewisser Reaktionen und physikalischer Eigenschaften polymerer Verbindungen heranzuziehen ist. Andererseits bietet die Synthese von Polymeren, die sich in ihrer Taktizität unterscheiden, eine Reihe neuer Möglichkeiten für die organische Chemie und für ihre Anwendungsgebiete.

Eingegangen am 28. September 1961 [A 190]

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

# Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure, ihre Verbreitung, Funktion und Biosynthese

VON PROF. DR. H. G. SCHLEGEL UND DIPL.-CHEM. G. GOTTSCHALK

INSTITUT FÜR MIKROBIOLOGIE DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

*Zahlreiche Bakterien enthalten Einschußkörper von Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure. Die Biosynthese aus organischen Substraten einerseits und aus Kohlendioxyd und Wasserstoff andererseits werden erörtert. Es wird dargelegt, unter welchen Bedingungen diese Speichersubstanz angehäuft, abgebaut und wieder verwertet wird.*

## I. Einleitung

Die Fähigkeit Reservestoffe zu speichern ist unter den Organismen weit verbreitet. Indessen wurden nur für wenige Bakterien Speichersubstanzen mit Sicherheit nachgewiesen, ihrer Natur nach erkannt und hinsichtlich der Wege und der Dynamik ihres Auf- und Abbaues untersucht. Wie Tiere, höhere Pflanzen und Pilze vermögen auch Bakterien Polysaccharide und Neutralfette intracellulär anzusammeln. Damit werden reduzierte Kohlenstoffverbindungen zur Vorratshaltung zeitweise aus dem Stoffwechselgetriebe der Zelle herausgezogen und in reaktionsträger, osmotisch inerte Form festgelegt. Bei Bakterien ist neben den genannten als dritter typischer Reservestoff Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure verbreitet. Da sie bei der Fraktionierung der Zellbestandteile nach den üblichen analytischen Verfahren nicht erfaßt und mit den Fetten bestimmt wird, hat sie erst seit kurzem Beachtung gefunden, obwohl sie bereits vor 35 Jahren entdeckt wurde.

*M. Lemoigne* [1] stellte 1923 fest, daß beim Stehen von *Bacillus megaterium* in destilliertem Wasser unter anaeroben Bedingungen eine Ansäuerung eintritt; sie geht im wesentlichen auf die Freisetzung von  $\beta$ -Hydroxybuttersäure zurück [2]. Als Quelle dieser autolytisch entstandenen Säure ist eine chloroform-lösliche amorphe Substanz erkannt worden, die schließlich als Poly- $\beta$ -hydroxybuttersäure  $(C_4H_5O_2)_n$  identifiziert wurde [3,4]. Trotz weiterer Arbeiten aus derselben Arbeitsgruppe [5–9] blieb diese Kenntnis lange auf einen kleinen Kreis beschränkt.

- [1] *M. Lemoigne*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **176**, 1761 (1923).
- [2] *M. Lemoigne*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **180**, 1539 (1925); *M. Lemoigne*, Ann. Inst. Pasteur **39**, 144 (1925).
- [3] *M. Lemoigne*, Bull. Soc. Chim. biol. **8**, 770 (1926).
- [4] *M. Lemoigne*, Ann. Inst. Pasteur **41**, 148 (1927).
- [5] *M. Lemoigne* u. *N. Roukhelman*, Annales Fermentat. **5**, 527 (1940).
- [6] *M. Lemoigne* u. *H. Girard*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **217**, 557 (1943).
- [7] *M. Lemoigne*, *P. Delaporte* u. *M. Croson*, Ann. Inst. Pasteur **70**, 224 (1944).
- [8] *M. Lemoigne*, *G. Milhaud* u. *M. Croson*, Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1587 (1949).
- [9] *M. Lemoigne*, *N. Grelet*, *M. Croson* u. *M. Le Treis*, Bull. Soc. Chim. biol. **27**, 90 (1945).