

# Wege zur Synthese einheitlicher Polymere

VON DR. J. H. WINTER

FARBWERKE HOECHST AG. VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING  
FRANKFURT (MAIN)-HÖCHST

*Die Schwierigkeiten, chemisch, strukturell und im Molekulargewicht einheitliche Polymere herzustellen, sind in erster Linie auf die große Mannigfaltigkeit der Polymere zurückzuführen. Es wird ein Überblick über Versuche zur Synthese einheitlicher Polymere durch Kettenreaktionen sowie durch schritt- oder stufenweisen Aufbau gegeben. Synthesen an Matrizen sind in den lebenden Zellen von außerordentlicher Bedeutung. Neuerdings gibt es auch Ansätze für Synthesen dieser Art, die unabhängig von Naturvorgängen sind. Einheitliche Polymere können auch durch Umsetzungen an vorhandenen Polymeren gewonnen werden. Bei replizierenden Polymeren braucht man im Prinzip dabei nur ein einziges Polymermolekül zu verändern.*

## 1. Einleitung

### a) Das Problem

Polymere sind Substanzen, die durch Verknüpfung niedermolekularer Verbindungen (Monomere) entstanden sind und durchgehende Folgen covalenter Bindungen nach dem Muster der C-Atomketten langgestreckter Kohlenstoffverbindungen (aber ohne Beschränkung auf C-Atome) aufweisen. Die Zahl der in einem Polymermolekül als Grundbausteine enthaltenen Monomere (d.h. sein Polymerisationsgrad) kann beliebig groß sein. Charakteristisch für Polymere sind die vielen Möglichkeiten bezüglich der Natur und Zahl ihrer Grundbausteine, der Art des Zusammenbaus der Grundbausteine und der Nebenreaktionen bei der Synthese.

Wegen dieser Mannigfaltigkeit ist es sehr schwierig, einheitliche Polymere herzustellen, das heißt solche, deren Moleküle in Bau und Größe einander gleich sind. Von jeder Nebenreaktion bei der Darstellung eines Polymers wird insgesamt ein viel höherer Gewichtsanteil der Reaktionsmasse betroffen als das bei kleinen Molekülen der Fall ist. Schließlich werden Aufarbeitung und Reinigung erfahrungsgemäß um so schwieriger, je höher die Molekulargewichte der Stoffe sind. Man hatte es in der Chemie der synthetischen Polymere deshalb lange Zeit fast nur mit ungenügend definierten, uneinheitlichen, amorphen Substanzen zu tun. Im Gegensatz dazu liefert die Natur jedoch viele einheitliche Polymere, sogar mit sehr hohen Polymerisationsgraden, deren richtiger Aufbau für die Lebensvorgänge unbedingt notwendig ist. Bei einheitlichen synthetischen Polymeren waren besondere Eigenschaften zu erwarten, z.B. höhere Festigkeit und Temperaturbeständigkeit.

Man konnte das bestätigt finden, als es gelang, strukturell übereinstimmende, kristallisierende Polymere in größerer Zahl im Laboratorium herzustellen. Inzwischen wurden auch Methoden ausgearbeitet, um Polymermoleküle gleich groß werden zu lassen. Selbst hochkomplizierte Polymere, die denen der Natur ähnlich und biologisch aktiv sind, lassen sich jetzt unabhängig oder in Gegenwart von Naturstoffen einheitlich synthetisieren<sup>[1]</sup>.

### b) Die Differenzierung des Begriffs Einheitlichkeit

Gewöhnlich spricht man von der chemischen, der strukturellen und der im Molekulargewicht gegebenen Einheitlichkeit. Ein Polymer ist chemisch einheitlich, wenn jedes Molekül gleich zusammengesetzt

ist. Bei Homopolymeren (Unipolymeren) liegt – abgesehen von den Polymerenden – definitionsgemäß nur eine Art von Grundbausteinen vor, so daß die genannte Bedingung erfüllt ist. Enthält ein Polymer aber mehr als eine Art von Grundbausteinen (Copolymere, Multipolymeren), so wird es nur dann chemisch einheitlich sein können, wenn sich die Grundbausteine auf alle Moleküle im gleichen Verhältnis verteilen und dabei regelmäßig verknüpft sind. (Eine statistische Verteilung der verschiedenen Grundbausteine täuscht die chemische Einheitlichkeit nur vor.) Bei den meisten Polymersynthesen werden die Monomere über je zwei Bindungen miteinander verknüpft und sollten deshalb streng lineare Ketten bilden. Die Linearität der Ketten ist ein wichtiges Kriterium für die chemische Einheitlichkeit. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Einheitlichkeit der Endgruppen. Bei den Polymerstrukturen sollen zunächst die Mikrostrukturen betrachtet werden. Bei Grundbausteinen des schematisierten Typs  $-(A-A')-$  ist es nicht gleichgültig, in welcher Lage zueinander sie innerhalb der Polymerkette angeordnet sind. Häufig anzutreffen ist die Positionsfolge



Bei Polyvinylverbindungen und Polyolefinen spricht man von Kopf-Schwanz-Anordnung (mit den substituierten C-Atomen als Kopf). Ein weiterer Gesichtspunkt ist die räumliche Anordnung der Substituenten an den Ketten-C-Atomen (wie Methyl bei Polypropylen). Diese C-Atome sind Stereoisomerizentren. Nach Natta definiert man – bei einheitlicher Kopf-Schwanz-Position der Grundbausteine – als einfachste regelmäßige Folgen die isotaktische (d, d, d, d... oder 1, 1, 1, 1...) und die syndiotaktische (d, l, d, l, d, l) Anordnung der Substituenten (Abb. 1)<sup>[2]</sup>.

CC-Doppelbindungen können zu cis-trans-Isomeren Anlaß geben. Auch derartige Konfigurationen können bei einem Polymer einheitlich oder uneinheitlich sein.

Die zwischen den Kettenatomen bestehende Beweglichkeit (z.B. die „freie“ Drehbarkeit um CC-Einfachbin-

[1] Vgl. J. H. Winter: Die Synthese von einheitlichen Polymeren. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, im Druck.

[2] G. Natta, J. Polymer Sci. 16, 143 (1955).

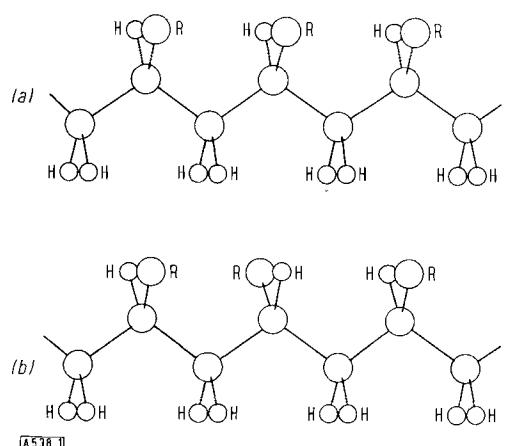


Abb. 1. Abschnittsmodelle von taktischen Polymeren mit kopf-schwanz-verknüpften Grundbausteinen unter der willkürlichen Annahme eben-gestreckter Ketten.

(a) isotaktische, (b) syndiotaktische Anordnung der Substituenten.

dungen) ermöglicht es den Polymeren, unterschiedliche Konformationen einzunehmen. Damit ist ein weiterer Gesichtspunkt zur Struktur gegeben. Während Polymere in Lösung und im amorphen Zustand überwiegend als statistische Knäuel vorliegen, bilden sie vor allem beim Kristallisieren bestimmte Kettenkonformationen. Hervorzuheben ist die schraubenförmige (Helix-)Struktur, die man bei Naturstoffen und auch bei synthetischen Polymeren mit regelmäßigen Mikrostrukturen finden kann.

Beim Molekulargewicht der Polymere muß man beachten, daß in der Regel Mittelwerte gemessen werden. Je nach Bestimmungsmethode erhält man numerisch verschiedene Mittelwerte, das Zahlenmittel  $M_n$  und das stets größere Gewichtsmittel  $\bar{M}_w$ . Je mehr das Verhältnis  $\bar{M}_w/M_n$  gegen 1 geht, desto einheitlicher ist das Molekulargewicht eines Polymeren.

## 2. Synthesen auf der Grundlage der klassischen Verfahren

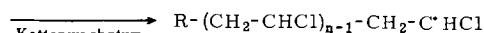
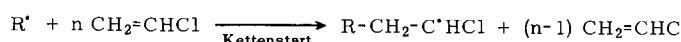
### a) Polymeraufbau durch Kettenreaktionen

Der Polymeraufbau durch eine Kettenreaktion beginnt mit einer Reaktion (Initiierung, Kettenstart) zwischen einer aktivierten Substanz  $R^*$  (Radikal oder Ion) als Initiator (gegebenenfalls als Teil eines „Katalysators“) und einem Monomer, das eine Doppelbindung enthält oder cyclisch ist. Am Monomer wird dabei die Doppelbindung bzw. der Ring geöffnet, wodurch zwei Valenzen verfügbar werden. Die primär aktivierte Substanz pflegt sich mit dem Monomer einseitig zu verknüpfen, während die verbleibende Valenz des Monomers zu einer ähnlichen Verknüpfung mit einem weiteren Monomer führt – ein Vorgang, der sich fortsetzt (Kettenwachstum).

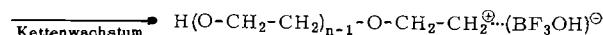
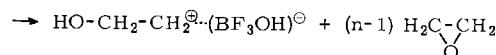
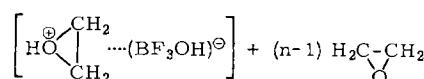
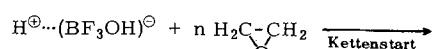
Mit der Wahl der Initiatoren oder Katalysatoren, der Monomere und der anderen im Reaktionsgemisch anwesenden Stoffe entscheidet man bereits, ob ein chemisch einheitliches Polymer überhaupt entstehen kann. Orga-

nische Peroxide beispielsweise liefern Radikale, die zu Nebenreaktionen neigen (weit weniger dagegen Azoverbindungen). Ionische Katalysatoren setzen sich häufig mit funktionellen Gruppen von Monomeren um. Allgemein lässt sich sagen: Je geringer die Zahl der Monomerarten und der anderen reagierenden Substanzen (Reinheit der Stoffe!) und je höher die Aktivierungsenergie der möglichen Nebenreaktionen gegenüber der Wachstumsschritte ist, desto leichter kann sich ein chemisch einheitliches Polymer bilden.

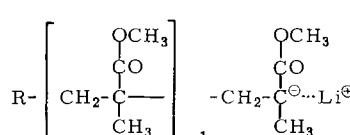
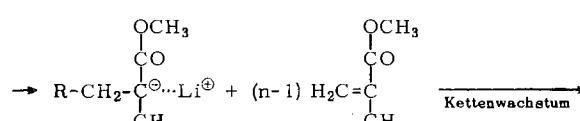
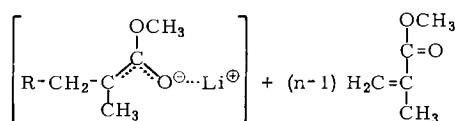
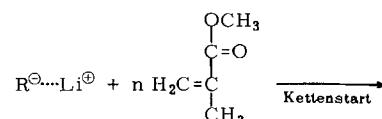
### Radikalische Polymerisation:



### Kationische Polymerisation:



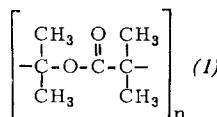
### Anionische Polymerisation:



Bei tiefer Temperatur werden Reaktionen mit höheren Aktivierungsenergien relativ selten. Umsetzungen der wachsenden Polymere miteinander werden durch Verdünnung und dadurch zurückgedrängt, daß man bei geringen Umsätzen arbeitet. Man kann so nach allen Polymerisationsarten weitgehend lineare Homo- und Copolymeren gewinnen.

Bei Copolymeren sind die Fälle nicht selten, bei denen ein Grundbaustein A am aktiven Polymerende mit seinem Monomer A nur schlecht oder nicht reagiert, dagegen das Monomer B sehr leicht anknüpft. Umgekehrt gilt das gleiche für B. Man erhält dann unabhängig von den Monomerkonzentrationen Polymere mit alternierender Folge der Grundbausteine: ...A-B-A-B... Ein Beispiel dieser Art ist die radikalische Polymerisation von Olefinen mit Schwefeldioxid zu Polysulfonen [3]. Zum gleichen Ergebnis kann man aber auch gelangen, wenn nur das eine der beiden Monomere mit seinem Grundbaustein schlecht reagiert. Man muß dann die Konzentration dieses Monomers während der Polymerisation gegenüber der des anderen Monomers groß halten.

So verknüpfen sich Dimethylketen und das unter diesen Bedingungen nicht polymerisierende Aceton bei  $-60^{\circ}\text{C}$  in Toluol mit Lithiumbutyl als Katalysator alternierend, wobei ein hochkristalliner Polyester (1) entsteht [4].



Ähnlich reagieren Dimethylketen und Benzaldehyd [5]. Ebenfalls alternierende Copolymerisation ließ sich zwischen Äthylen und cis-2-Buten [6] sowie Cyclopenten [7] (und vielleicht auch Butadien [8]) erzielen, wobei Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet wurden. Hier muß das Äthylen im Unterschluß gehalten werden, damit es nicht mit sich selbst polymerisiert.

Bei Monomeren, die als Grundbausteine verschiedene Positionen einnehmen können, kommt jedem Reaktionsschritt je nach Verknüpfungsart eine andere Aktivierungsenergie zu. Die einheitliche Kopf-Schwanz-Position ist schon aus sterischen Gründen im allgemeinen begünstigt, weil sich die Substituenten entlang der Polymerkette am wenigsten behindern. Das bedeutet aber auch einen dirigierenden Einfluß der Grundbausteine an den aktiven Polymerenden auf die zur Verknüpfung heranretenden Monomere. Bei Polymeren, die an Stereoisomeriezentren d- oder l-Anordnungen der Substituenten zulassen, kommt bei Kopf-Schwanz-Polymerisation beispielsweise den isotaktischen Schritten nochmals eine andere Aktivierungsenergie zu als den syndiotaktischen. Bei freiem Kettenwachstum, wie es bei der radikalischen Polymerisation meist der Fall ist, haben syndiotaktische Schritte die kleinere Aktivierungsenergie. Radikalisch hergestelltes Polymethylmethacrylat enthält 75% syndiotaktisch angeordnete Substituenten, wenn bei Zimmertemperatur polymerisiert wurde [9], und etwa 100% wenn die Temperatur bei  $-78^{\circ}\text{C}$  lag.

[3] Neuere Arbeiten s. R. E. Cook, F. S. Dainton u. K. J. Ivin, J. Polymer Sci. 26, 351 (1957); 29, 549 (1958).

[4] G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia u. M. Binaghi, J. Amer. chem. Soc. 82, 5511 (1960).

[5] G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia u. G. Pozzi, J. Polymer Sci. 58, 1201 (1962).

[6] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti u. F. Ciampelli, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 182, 50 (1962).

[7] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Vallavassori u. A. Zambelli, Makromolekulare Chem. 54, 95 (1962).

[8] G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon u. F. Ciampelli, Makromolekulare Chem. 79, 161 (1964).

„Freies Kettenwachstum“ heißt, daß die Monomere ungehindert an die aktiven Polymerenden herantreten und sich unmittelbar mit freien Valenzen der endständigen Grundbausteine verbinden können. Wenn das Kettenwachstum nicht mehr frei ist, ändern sich die Aktivierungsenergien der Wachstumsschritte, wodurch ganz andere Schrittswahrscheinlichkeiten auftreten können. Beispielsweise erhält man selbst bei  $50^{\circ}\text{C}$  hochkristallines Polyvinylchlorid, wenn man das Monomer in Butyraldehyd radikalisch polymerisiert [10]. Die Kristallinität des Polymers beträgt 80% gegenüber 10%, wenn kein Butyraldehyd zugegen ist. Es ist anzunehmen, daß der Butyraldehyd sich an das Polymerradikal anlagert und auf die Verknüpfungsreaktionen einwirkt. Deutlicher sind derartige Einwirkungen bei der ionischen Polymerisation zu beobachten. Hier kann das Gegenion die Verhältnisse am aktiven Polymerende beeinflussen. An den wachsenden Polymerenden sind mindestens zwei Zustände möglich, der Zustand eines dissozierten und der eines undissozierten Ionenpaars [11, 12].



Im dissoziierten Zustand findet am aktiven Polymerende noch ein relativ freies, schnelleres Wachstum statt. Ähnlich der radikalischen Polymerisation ist dabei sterisch unregelmäßige, bei sinkender Temperatur zunehmend syndiotaktische Anordnung der Grundbausteine festzustellen. Bei undissozierten Ionenpaaren findet man dagegen sogar eine Umkehrung der Verknüpfungswahrscheinlichkeiten, indem jetzt isotaktische Anordnungen hervortreten.

Ein interessantes Beispiel ist die Polymerisation von Methylmethacrylat mit Lithiumkatalysatoren. Bei  $-60^{\circ}\text{C}$  in einem unpolaren Lösungsmittel wie Hexan entsteht vorwiegend isotaktisches Polymer [13, 14]. Hier liegt das Ionenpaar am wachsenden Polymerende undissoziert vor. In polaren Lösungsmitteln wie Dimethoxyäthan dissoziert das Ionenpaar jedoch stark; der Einfluß des Gegenions geht damit praktisch verloren, die Gegebenheiten des freien Wachstums treten auf, und es bildet sich vorwiegend syndiotaktisches Polymer.

Die Neigung zur Dissoziation von Ionenpaaren ist durch die Polarität und die Solvatisierungstendenz der Ionen gegeben [15]. Die Solvatisierungstendenz wird um so größer, je kleiner die Radien der Gegenionen sind und je größer die Polarität eines Lösungsmittels, gegebenenfalls auch der Monomere ist.

[9] B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe u. W. H. Watanabe, J. Amer. chem. Soc. 81, 1007 (1959); F. A. Bovey, J. Polymer Sci. 46, 59 (1960); W. G. Gall u. N. G. McCrum, ibid. 50, 489 (1961).

[10] I. Rosen, P. H. Burleigh u. J. F. Gillespie, J. Polymer Sci. 54, 31 (1961).

[11] C. Geacintov, J. Smid u. M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 83, 1253 (1961).

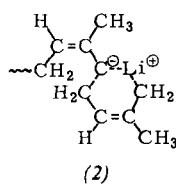
[12] H. Hostalka, R. V. Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 71, 198 (1964).

[13] 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).

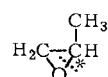
[14] D. Braun, M. Herner, U. Johnsen u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 51, 15 (1962).

[15] S. S. Medvedev u. A. R. Ganmakher, J. Polymer Sci. C4, 173 (1963).

Beim Wachstum an den undissoziierten Ionenpaaren werden die hinzutretenden Monomere vermutlich zunächst koordinativ gebunden<sup>[16]</sup>. Dabei werden sie zum Polymerende hin orientiert und können die Kette stereospezifisch verlängern. Ein solcher Vorgang ist besonders dann möglich, wenn ein Monomer eine funktionelle Gruppe enthält, die lediglich zur Unterstützung der Koordinierung und Orientierung dient. Wohl aus diesem Grunde sind Monomere mit einer Äther-, Carbonyl-, Amin- oder ähnlichen Gruppierung sowie mit einer zweiten Doppelbindung besonders für stereospezifische Polymerisationen mit ionischen Katalysatoren geeignet. Beispiele sind Vinylalkyläther, Alkenylalkyläther, Alkoxystyrole, Vinylcarbazole und  $\beta$ -Chlorvinyläther, die kationisch, sowie Butadien, Isopren, Styrol, 2-Vinylpyridin, Sorbinsäureester, Acrylate und Methacrylate, die anionisch zu stereoregulären Polymeren polymerisiert werden können.



Am Beginn einer solchen Koordinierung könnte sich (z. B. bei der ionischen Isoprenpolymerisation) als aktiverter Koordinationskomplex [(2)] mit dem Monomer ein energetisch günstiger Sechsring in cis-Stellung bilden<sup>[17]</sup>. Auch bei der Orientierung der Monomere an Ionenpaaren haben die dirigierenden Wirkungen der endständigen Grundbausteine, wie überhaupt der wachsenden Polymerkette, einen Einfluß<sup>[18]</sup>. Insgesamt beruht die Stereospezifität eines Katalysators auf der Wechselwirkung aller an den Reaktionen beteiligten Stoffe.



D oder L

Besonders eindrucksvoll sind die Synthesen optisch aktiver Polymere. Beispielsweise ist monomeres Propylenoxid gewöhnlich ein racemisches Gemisch, das mit KOH als Katalysator inaktives Polymer liefert. Verwendet man aber Diäthylzink als Katalysator, das zuvor mit etwas Wasser und (+)-Borneol umgesetzt wurde, so wird bevorzugt das D-(+)-Propylenoxid polymerisiert, und es entsteht ein optisch aktives Polymer<sup>[19]</sup>. Das verbleibende Monomergemisch wird optisch aktiv, weil dort das L-Isomer überwiegt. Die Asymmetrie im Katalysator (durch das Borneol) bedingt unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Einbau beider isomerer Formen des Propylenoxids („asymmetrische Induktion“).

Die ersten allgemein überzeugenden stereospezifischen Polymerisationen gelangen Natta und Mitarbeitern mit Ziegler-Katalysatoren<sup>[20]</sup>. Selbst bei 100 °C lassen sich mit ihnen

[16] G. Natta, Angew. Chem. 71, 205 (1959).

[17] R. S. Stearns u. L. E. Forman, J. Polymer Sci. 41, 381 (1959).

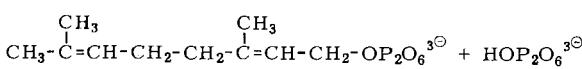
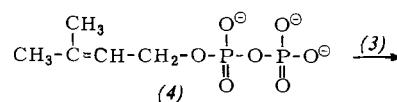
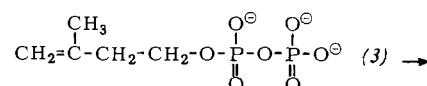
[18] T. Higashimura, T. Watanabe, K. Suzuoki, S. Okamura u. I. Iwasa, J. Polymer Sci. C4, 361 (1963).

[19] T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori u. N. Yoshida, J. Polymer Sci. C4, 267 (1963).

[20] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti u. G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 (1955).

noch stereoreguläre Polymere herstellen. Die Mischkatalysatoren enthalten stets die Verbindung eines Übergangsmetalls, das sich in einer niedrigeren als seiner höchsten Wertigkeitsstufe befindet, sowie die organische Verbindung eines Metalls der 1. bis 3. Gruppe des Periodensystems<sup>[21]</sup>. Ein typisches Beispiel ist das System  $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ . Die Titanverbindung bildet eine kristalline Phase (kolloidaler Dimension). An den Kristalloberflächen entstehen mit der Aluminiumverbindung Komplexe. Hier sind die aktiven Zentren lokalisiert, von denen aus die Polymere nach meist anionischem Mechanismus wachsen. Auch für diese Fälle nimmt man eine koordinative Bindung der Monomere an die aktiven Zentren an<sup>[22]</sup>. Zweifellos trägt die Gegenwart von Kristalloberflächen als Ordnungsfaktoren zur hohen Stereospezifität dieser Systeme bei. Sehr viel diskutiert wurden das weitgehend lineare Polyäthylen und das überwiegend isotaktische Polypropylen, die beide bei erhöhten Temperaturen gewonnen werden<sup>[23]</sup>.

Die Katalysatoren mit der größten Spezifität stellt die Natur in Gestalt der Enzyme her. Eine enzymatisch katalysierte Kettenreaktion ist die Synthese des Naturkautschuks, die Lynen und Mitarbeiter aufklärten<sup>[24]</sup>. Beim Kettenstart wird das Monomer 3-Methylbut-3-enyl-pyrophosphat (3) durch das Enzym Isomerase zum



3-Methylbut-2-enyl-(Dimethylallyl)-pyrophosphat (4) isomerisiert. Ein anderes Enzym katalysiert die Verknüpfung mit dem nächsten Substratmolekül (3), wobei sich der Pyrophosphat-Rest abspaltet.

Da sich hierbei die Allylpyrophosphat-Gruppierung wieder herstellt, können weitere Substratmoleküle in gleicher Weise angeknüpft werden. An den Doppelbindungen tritt dabei cis-Konfiguration auf.

Polymere mit einheitlichem Molekulargewicht sind durch Kettenreaktionen in der Regel nur schwer zu erhalten, weil die Reaktivitäten an den aktiven Polymerenden praktisch unabhängig von der Größe der Polymermoleküle sind. Außerdem erfolgen unabhängig vom Molekulargewicht häufig Kettenabbruch und Kettenübertragung. Bei der radikalischen Polymerisation bestehen die Abbruchreaktionen vor allem darin, daß das Polymerradikal mit einem Initiator- oder einem anderen Polymerradikal kombiniert



[21] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

[22] Vgl. G. Natta, J. Polymer Sci. 48, 219 (1960).

[23] Neuere Arbeit: G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. Gatti u. D. DeLuca, Makromolekulare Chem. 70, 206 (1964).

[24] F. Lynen u. U. Henning, Angew. Chem. 72, 820 (1960).

oder daß Polymerradikale disproportionieren



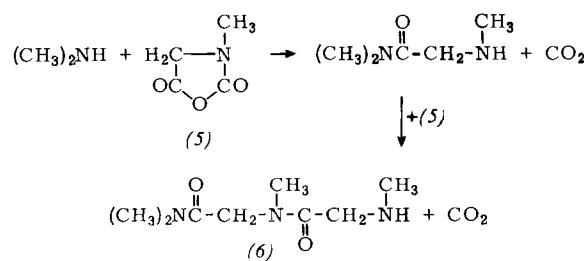
Das Polymerradikal kann aber auch einem anderen Molekül ein Radikal entreißen und sich selbst dabei absättigen, so daß die Kettenreaktion an dem verbliebenen Radikal weitergeht (Kettenübertragung)



All diese Vorgänge verlaufen statistisch. Bei der ioni-schen Polymerisation und der mit Ziegler-Natta-Kata-lysatoren finden ebenfalls Kettenübertragungen statt, vor allem auf Monomere, sowie Zerfallsreaktionen von Katalysatoren, Nebenreaktionen an den aktiven Poly-merenden und Depolymerisationen, die ebenfalls stati-stisch verlaufen.

Polymer mit einheitlichem Molekulargewicht bilden sich deshalb nur, wenn alle diese Reaktionen nicht stattfinden. Außerdem muß das Wachstum aller Polymerketten möglichst gleichzeitig beginnen und parallel verlaufen. Man kennt inzwischen mehrere Fälle, bei denen diese Bedingungen angenähert erfüllt sind.

So entsteht bei der Polymerisation von Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid (5) unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein Polypeptid (6) [25]. Die Kettenreaktionen werden mit protonaktiven Substanzen gestartet. Nach jedem Wachstumsschritt bil-



det sich ein ebenfalls protonaktives Peptid, das andererseits in dieser Form bei Abwesenheit des Monomers sehr stabil ist. In Acetophenon mit sekundären Aminen als schnell wirkenden Startsubstanzen treten keine störenden Nebenreaktionen auf. Die Ketten wachsen gleich schnell, sodaß das Molekulargewicht ziemlich einheitlich wird<sup>[26]</sup>. Ähnlich verläuft die Polymerisation von Äthylenoxid mit protonaktiven Substanzen, die ebenfalls im Molekulargewicht recht einheitliche Polymere ergeben kann ( $\overline{M}_n = 44\,000$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,1$ )<sup>[27]</sup>.

Auch anionische Polymerisationen mit Metall-Gegenionen liefern Beispiele dieser Art. Manche alkaliorganischen Verbindungen als Katalysatoren ergeben so stabile Ionenpaare, daß die Aktivität der Polymerenden fortwährend erhalten bleibt (die Polymere bleiben „lebend“)<sup>[28]</sup>. Allerdings sind diese Prozesse gegenüber Verunreinigungen sehr empfindlich. Die Reaktionsbedingungen müssen so gewählt werden, daß entweder alle Polymer-Anionen frei wachsen oder alle Ionenpaare an den Polymerenden undissoziert sind. Hat man beispielsweise ein Polystyrolanion mit einem Natrium-

[25] S. G. Waley u. J. Watson, Proc. Roy. Soc. (London) A 199, 499 (1949).

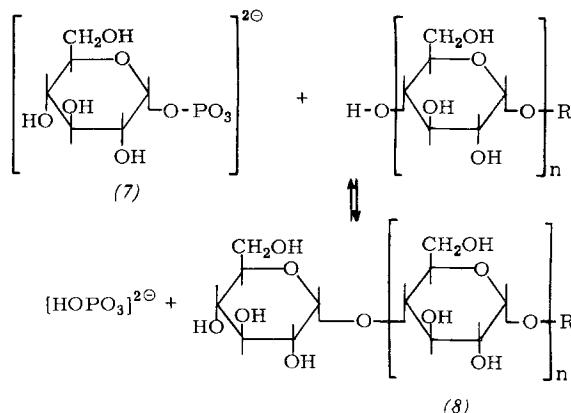
[26] Siehe auch *R. D. Lundberg u. P. Doty*, J. Amer. chem. Soc. 79, 3961 (1957); *W. J. Ritschard*, Makromolekulare Chem. 29, 141 (1959); *B. Hargitay, A. J. Hubert u. R. Buyle*, ibid. 56, 104 (1962).

[27] B. Wojtech, Makromolekulare Chem. 66, 180 (1963).

[28] M. Szwarc, M. Levy u. R. Milkovich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2656 (1956).

Gegenion, so lässt sich durch Zusatz von Natriumsalzen, die im Reaktionsmedium löslich sind, die Dissoziation der Ionenpaare zurückdrängen [29]. Die Polymerisation verläuft dann zwar langsam, aber gleichmäßig. Sehr wichtig ist die schnelle Vermischung der Katalysatoren mit den Monomeren, vor allem bei langsamen Startvorgängen [30]. Bei Vorstartverfahren lässt man den gesamten Katalysator zunächst mit kleinen Monomer Mengen reagieren [31]. Dadurch werden alle Ketten gestartet, während die Polymerisationsgrade aber noch klein bleiben. Die eigentliche Polymerisation findet dann anschließend nach Maßgabe der Monomerzugabe bei allen Polymermolekülen gleichzeitig statt. Die „lebenden“ Polymere müssen nach Einstellung der vorgesehenen Polymerisationsgrade, die sich direkt aus dem Verhältnis der Zahl der Monomer moleküle zur Zahl der Katalysatormoleküle ergeben, durch Abbruchreaktionen deaktiviert werden.

Auch die enzymatisch katalysierte, in vitro mit Hilfe von Phosphorylase ablaufende Synthese der Amylose (8) lässt sich dem diskutierten Prinzip unterwerfen [32]. Als Substrat dient Glucose-1-phosphat (7), das sich unter Phosphat-Abspaltung in einer Kettenreaktion verknüpft. Dabei sind Stat-



moleküle notwendig, beispielsweise Maltosaccharide aus mehr als zwei Glucosegrundbausteinen. Der Startvorgang lässt sich schnell durchführen, und man kann bis zum Polymerisationsgrad 500 im Molekulargewicht recht einheitliche Amylosen erhalten.

Nach den genannten Methoden können allerdings prinzipiell niemals in ihrer Größe völlig gleiche Polymere hergestellt werden, weil alle Maßnahmen in Bezug auf die Polymermoleküle pauschal getroffen werden. Es ergeben sich aber enge Verteilungen (Poissonverteilungen) der Molekulargewichte.

### b) Schritt- und stufenweiser Polymeraufbau

Bei vielen Polymersynthesen reagieren die beiden Verknüpfungsstellen eines Monomers praktisch unabhängig voneinander. Es handelt sich also nicht um Kettenreaktionen im betrachteten Sinne. Ein typisches Beispiel ist

[29] H. Hostalka, R. V. Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 71, 198 (1964).

[30] R. V. Figini, H. Hostalka, K. Hurm, G. Löhrl u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. N.F. 45, 269 (1965); F. Wenger, Makromolekulare Chem. 64, 151 (1963).

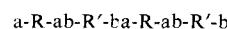
[31] S. auch D. J. Worsfold u. S. Bywater, Canad. J. Chem. 36, 1141 (1958).

[32] E. Husemann, B. Fritz, R. Lippert u. B. Pfannemüller, Makromolekulare Chem. 26, 199 (1958).

die Polykondensation einer Hydroxycarbonsäure zu einem Polyester:



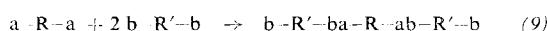
Die Polykondensation erfolgt dabei statistisch schrittweise – soweit sich jeweils ein Monomer anbaut – und stufenweise – soweit sich zwei Polymerstücke verknüpfen. Dieser Monomertyp sei allgemein als a-R-b gekennzeichnet. Analog sind Monomere des Typs a-R-a und b-R'-b zu verstehen, die je zwei gleiche funktionelle Gruppen a bzw. b im Molekül haben und sich miteinander grundsätzlich alternierend verknüpfen:



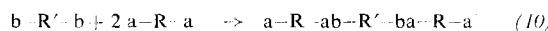
Was für Polykondensationen gilt, trifft auch dann zu, wenn sich die funktionellen Gruppen addierend verknüpfen.

Nun ist bei Monomeren des Typs a-R-b die Position der Grundbausteine durch die funktionellen Gruppen bereits festgelegt. Ebenfalls durch das Monomere vorgegeben sind Stereoisomerizentren, wenn es gelingt, sie unverändert in das Polymer einzubringen; es dürfen bei der Synthese keine Racemisierungen oder cis-trans-Umlagerungen stattfinden. Durch schonende Umsetzungen, vor allem bei niedriger Temperatur, durch sehr reine Stoffe und bei günstiger Katalyse der Verknüpfungsreaktionen lässt sich das auch erreichen.

Wenn solche Polymere einheitlich im Molekulargewicht erhalten werden sollen, dürfen die schritt- und stufenweisen Synthesen nicht statistisch, sondern sie müssen definiert verlaufen. Bei den Monomeren des Typs a-R-a und b-R'-b kann man nun stets eine der beiden Arten in so großem Überschuss verwenden, daß aus Gründen der Wahrscheinlichkeit praktisch nur (hier nach beiden Richtungen) ein einziger Verknüpfungsschritt eintritt:



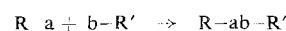
oder



Trennt man (9) bzw. (10) vom überschüssigen Monomer ab und läßt sie nunmehr mit großen Überschüsse Mengen jeweils des anderen Monomers reagieren, so erfolgt der nächste (Doppel-)Schritt ebenfalls definiert. Man kann nach dem gleichen Prinzip auch Polymerstücke miteinander verbinden („Duplikationsverfahren“)<sup>[33]</sup>:

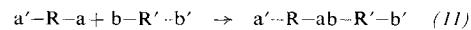


Die beschriebenen Fälle sind dadurch charakterisiert, daß bei jedem Monomermolekül und jedem Polymerstück jeweils zwei funktionelle Gruppen reagieren können. Wäre nur je eine funktionelle Gruppe vorhanden, könnte man an sich leichter zu einheitlichen Polymeren gelangen, die jedoch dann nicht mehr weiterreagieren:



[33] R. Fordyce, E. L. Lovell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 1905 (1939); W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. 16, 89 (1955); W. Kern, Angew. Chem. 71, 585 (1959); W. Kern, H. Kalsch, K. J. Rauterkus u. H. Sutter, Makromolekulare Chem. 44, 46, 78 (1961).

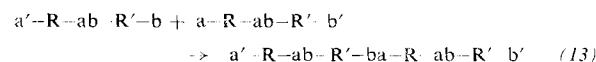
Nun ist es aber möglich, funktionelle Gruppen durch chemische Umsetzungen in ihrer Aktivität sehr zu verändern, sie zu maskieren oder ganz zu beseitigen und umgekehrt überhaupt erst herzustellen. Dadurch kann man das Prinzip der Verwendung monofunktioneller Verbindungen erfolgreich anwenden. Nehmen wir beispielweise bifunktionelle Monomere a-R-a und b-R'-b. Bei einigen sei die funktionelle Gruppe a chemisch so verändert (a'), daß sie nicht mehr mit b reagiert. Bei anderen sei umgekehrt dasselbe mit b geschehen (b'). Die entstandenen Monomere können nur ein Dimer ergeben:



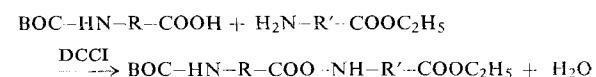
Nach Umwandlung von b' in b oder von a' in a bei (11) läßt sich wie folgt fortfahren:



oder



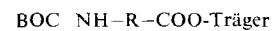
Man kann die Umsetzung solange weiterführen wie die notwendigen Aufarbeitungs- und Reinigungsoperationen noch gelingen. Auf diese Weise werden vielfältige komplizierte aperiodische Polykondensate hergestellt, z.B. Polyester<sup>[34]</sup>, Polypeptide und Polynucleotide<sup>[35]</sup>. Besonders oft wurden Peptide synthetisiert<sup>[36]</sup>. Man verwendet die 20 wichtigsten natürlich vorkommenden Aminosäuren, die mit Ausnahme des Glycins (Glykokoll) alle optisch aktiv sind. Um ihre Racemisierung zu verhindern, müssen die Kondensationen bei besonders milden Bedingungen ablaufen. Beispielsweise läßt man eine Aminosäure, deren Aminogruppe durch die tert.-Butoxycarbonylgruppe (BOC) geschützt ist, mit einer anderen Aminosäure reagieren, die eine ungeschützte Aminogruppe, aber eine mit Äthanol veresterte Carboxygruppe hat. Mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) können die Verbindungen kondensiert werden:



Nach Entfernung etwa der BOC-Gruppe kann das Peptid erneut umgesetzt werden.

Im allgemeinen werden bei solchen Synthesen Ausbeuten von etwa 80 % pro Schritt erzielt. Bei 20 Schritten erhält man eine Endausbeute von nur etwa 1 % an einheitlichem Material. Dieses Ergebnis ist zweifellos sehr unbefriedigend.

Merrifield<sup>[37]</sup> verknüpfte deshalb die erste Aminosäure der zu bildenden Peptide an der Carboxygruppe mit einem unlöslichen Körper, z.B. einem Netzpolymer



Jetzt lassen sich alle Reagentien im Überschuss ansetzen, wodurch angenähert 100-proz. Ausbeuten pro Wachstums schritt erzielt werden. Nach jedem Umsatz kann das Netz polymer mit den fadenartig an ihm hängenden Peptidketten

[34] S. H. Zahn, C. Borstlap u. G. Valk, Makromolekulare Chem. 64, 18 (1963).

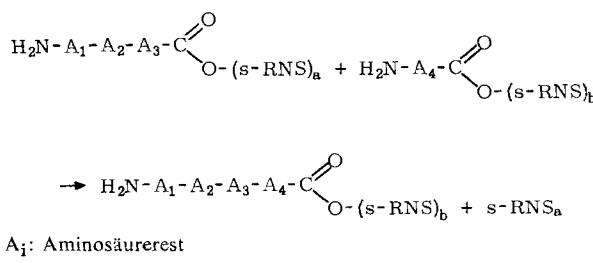
[35] S. beispielsweise S. A. Narang, T. M. Jacob u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 87, 2988 (1965).

[36] K. Hofmann u. P. G. Katsoyannis in H. Neurath: The Proteins. 2. Aufl., Bd. 1, S. 53, Academic Press, New York-London 1963; Th. Wieland u. H. Determann, Angew. Chem. 75, 539 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 358 (1963); R. Schwyzer, W. Rittel, H. Kappeler u. B. Iselin, Angew. Chem. 72, 915 (1960); H. Zahn, J. Meienhofer u. H. Klostermeyer, Z. Naturforsch. 19b, 110 (1964).

[37] R. B. Merrifield, Biochemistry 3, 1385 (1964); Science 150, 178 (1965); R. B. Merrifield u. J. M. Stewart, Nature (London) 207, 522 (1965).

abfiltriert und beliebig gewaschen werden. Nach der Synthese werden die Peptidketten vorsichtig vom Netzpolymer abgelöst. Im Prinzip lassen sich auf diesem Wege auch andere Polykondensate herstellen. Das Problem besteht vor allem darin, geeignete Netzpolymere zu finden.

An dieser Stelle ist die Frage naheliegend, wie die Natur einheitliche Polypeptide und Proteine herstellt, die zum großen Teil außerordentlich hohe Molekulargewichte haben. Die Synthesen selbst finden im Cytoplasma der Zellen statt und haben gewisse Ähnlichkeiten mit den schrittweisen Synthesen im Laboratorium. Ein grundlegender Unterschied besteht aber darin, daß die Peptidketten in besonderen Synthesezentren, den Ribosomen, hergestellt werden, pro Ribosom jeweils eine Kette. Die Information über den Synthesegang, das Syntheseprogramm, gelangt durch Nucleinsäuren, die Messenger-RNS (m-RNS), von den Zellkernen zu den Ribosomen. Ebenfalls Nucleinsäuren, die Transfer(soluble)-RNS (s-RNS) sind an den Carboxygruppen mit den monomeren Aminosäuren verbunden. Den verschiedenen Aminosäuren entsprechen spezielle s-RNS. Das Syntheseprogramm seinerseits ist in den m-RNS durch die Sequenz der Nucleotid-Grundbausteine festgelegt, wobei ein Sequenz-Schlüsselsystem (der „genetische Code“) aus Dreierkombinationen von vier Grundbausteinen („Codons“) den Aminosäuren zugeordnet ist [38]. Nach diesem Schlüsselsystem werden die Aminosäuren durch ihre s-RNS, die sich kurzzeitig mit der m-RNS verbindet, an die wachsenden Peptidketten herangeführt. Die Verknüpfung selbst wird durch Enzyme ermöglicht und läuft nach folgendem Schema ab:



### 3. Synthesen an Matrizen

Bei den bisher beschriebenen Synthesen zeigte sich, wie der Kontakt einer Substanz mit den aktiven Polymerenden zur Bevorzugung bestimmter Reaktionsschritte und damit zu einer exakteren Synthese führt. Nun kann ein solcher Kontakt auch das ganze sich bildende Polymermolekül erfassen. Man hat es dann mit Synthesen an Matrizen zu tun.

Eine Matrize läßt sich etwa wie folgt beschreiben: sie ist selbst eine polymere Substanz oder ein Kristall einer niedermolekularen Verbindung und übt eine Kontaktwirkung auf ein sich bildendes Polymer aus, das bei günstigen Bedingungen die Dimension des verfügbaren Kontaktbereiches annimmt. Dabei kann das entstehende Polymer der Matrizensubstanz chemisch fremd oder verwandt sein – im besonderen Fall sind beide in ihrer Funktion wechselseitig austauschbar oder sogar gleich, wodurch eine Replikation von Polymeren möglich wird.

[38] Siehe z. B. S. Ochoa, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 707 (1964).

Die Kontaktwirkung wird bei einer zeitlich begrenzten Bindung des ganzen entstehenden Polymers an die Matrize ausgeübt, wobei alle Bindungsarten in Betracht kommen, und kann sehr unterschiedlich intensiv sein. Wichtig ist, daß das gebildete Polymer sich unversehrt von der Matrize ablösen läßt. Eine Matrize ist somit durchaus ein Katalysator, was aber nicht ausschließt, daß für die Synthese noch weitere Katalysatoren und (bei Kettenreaktionen) Initiatoren notwendig sind.

#### a) Kristalle niedermolekularer Verbindungen als Matrizen

In den letzten Jahren sind Polymerisationen an kristallinen Monomeren häufig untersucht worden. Die Monomermoleküle ordnen sich dabei innerhalb des Kristallgitters um und bilden das Polymer. Nun nehmen die Polymere ein geringeres Volumen ein als ihre Monomeren. Wenn die Volumenverminderung bei der Polymerisation nicht zu groß ist, sollte man erwarten, daß das Kristallgitter des Monomers dem Polymer eine Ordnung aufzwingt, das heißt, als Matrize wirkt.

Bis jetzt kennt man allerdings nur wenige Beispiele dieser Art: Festes Methylmethacrylat (im Gemisch mit Magnesium) polymerisiert bei  $-100^{\circ}\text{C}$  radikalisch zu isotaktischem Polymethylmethacrylat, obwohl es normalerweise bei tiefen Temperaturen syndiotaktisches Polymer ergibt [39]. Man kann das nur auf die Wirkung des festen Monomers zurückführen. Festes Trioxan ergibt ein kristallines Polymer, dessen Ketten in Richtung der trigonalen Achse des Monomerkristalls angeordnet sind [40]. Auch in den kristallinen Monomeren Diketen,  $\beta$ -Propiolacton und 3,3-Bis(chlormethyl)-1-oxacyclobutan entstehen kristalline Polymere, die strukturell sehr einheitlich sind [41].

Während hier die kristallinen Monomere als Matrizen wirken, können auch Fremdstoffe diese Aufgabe übernehmen. Clasen [42] ging davon aus, daß kristalliner Harnstoff und Thioharnstoff, wenn sie feinstgepulvert mit manchen niedermolekularen Verbindungen (in Gegenwart von etwas Methanol) geschüttelt werden, ihre Kristallstruktur ändern. Sie bilden röhrenförmige Kanäle, in die sie die zugesetzten Verbindungen einzulagern. Clasen und nach ihm andere Autoren stellten Kanaleinschlußverbindungen von polymerisierbaren Substanzen wie 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Cyclohexadien, Vinylidenchlorid u.a. her [43]. Thermisch oder durch Bestrahlung mit Elektronen-,  $\gamma$ - oder Röntgenstrahlen konnten diese Monomere in weitgehend strukturell einheitliche Polymere übergeführt werden. Der zur Verfügung stehende Raum in den Kanälen zwingt die Monomere in eine Anordnung, die sich den Polymeren aufprägt (Abb. 2). Die Matrizenwirkung des Harnstoffs oder Thioharnstoffs geht schon daraus hervor, daß nur solche Monomere für die Methode geeignet sind, die

[39] V. A. Kargin, V. A. Kabanov u. V. P. Zubov, Vysokomolekuljarnye Soedinenija 2, 303 (1960).

[40] J. Lando, N. Morosoff, H. Morawetz u. B. Post, J. Polymer Sci. 60, S 24 (1962).

[41] K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii u. S. Okamura, Makromolekulare Chem. 47, 237 (1961).

[42] H. Clasen, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 982 (1956).

[43] J. F. Brown jr. u. D. M. White, J. Amer. chem. Soc. 82, 5671 (1960); O. L. Glavati u. L. S. Polak, Petroleum Chem. 2, 201 (1963).

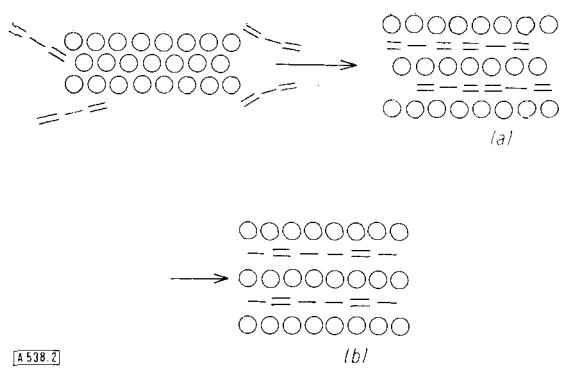


Abb. 2. Kanaleinschluß (a) und Kanalpolymerisation (b), schematisch (nach [42]).

günstige Abmessungen haben. Einheitliche Polymerisationsgrade werden allerdings nicht erreicht. Hierzu müßten die Kanäle der Matrize gleich lang sein, und kettenabbrechende Reaktionen dürfen nicht stattfinden. Weder das eine noch das andere konnte jedoch bisher gewährleistet werden. Es ist noch zu bemerken, daß in den beschriebenen Fällen nur physikalische Kräfte zwischen den Matrizen und den entstehenden Polymeren bestanden.

### b) Polymere als Matrizen

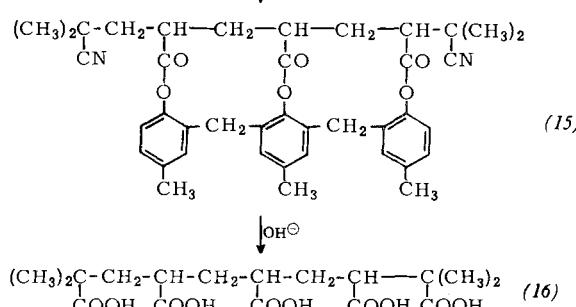
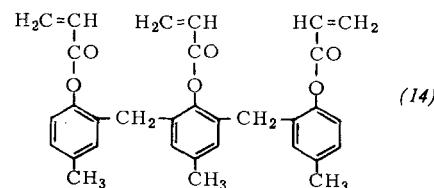
Polymere als Matrizen für entstehende Polymere findet man in der Natur bei der Replikation der Desoxyribonucleinsäuren (DNS) des genetischen Materials der Lebewesen. Die Nucleinsäuren unterscheiden sich nur in ihren Basen. Von den meist nur vorhandenen vier Basen gehen je zwei, eine Purin- und eine Pyrimidinbase, sehr enge Bindungen über Wasserstoffbrücken ein. Dies führt dazu, daß je zwei gleichlange DNS-Ketten, in denen sich die zueinander passenden Basen gegenüberstehen, „komplementär“ sind und sich eng aneinanderfügen. Die Doppelketten winden sich zu rechtshändigen Doppelhelices. Bei der Replikation lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen von einem Ende der Doppelhelices her. Aktivierte Nucleotide als Substrat treten heran und verknüpfen sich mit Hilfe von Enzymen und im Kontakt mit den Einzelketten derart, daß sie sie wieder zu Doppelketten ergänzen. Die vorhandenen Polymere dienten damit als Matrizen für die entstehenden Polymere, die bei der nächsten Replikation wieder als Matrizen wirken usw. Auf diese Weise bilden sich paarweise identische Polymermoleküle (letztlich ausgehend von einem einzigen Molekül). Diese Vorgänge sind nicht auf lebende Zellen beschränkt. Es ist bereits gelungen, *in vitro* enzymatisch nichtnatürliche Polynucleotide herzustellen, die nach dem gleichen Mechanismus replizieren [44].

Nach Marx-Figini und G. V. Schulz ist in der Natur offenbar noch eine andere Art von Matrizen vorhanden<sup>[45]</sup>. Die Autoren fanden, daß die Sekundärwand-

cellulose von Baumwolle nicht nur in ihrer Struktur, sondern auch im Polymerisationsgrad ( $\approx 14000$ ) einheitlich ist. Dieser Polymerisationsgrad liegt bereits nach einer kurzen Anfangsperiode während des Wachstums vor und bleibt konstant. Möglicherweise sind die hier zugrundeliegenden Matrizen röhrenförmige Proteine, aus denen die Cellulose herauswächst.

Die Herstellung identischer Polymermoleküle an polymeren Matrizen ohne Enzyme ist allerdings bisher noch nicht gelungen. Immerhin gibt es einen Ansatzpunkt für derartige Synthesen im Bereich niederer Polymerisationsgrade. Dabei bilden sich chemische Bindungen zwischen Matrize und entstehendem Polymer.

Kämmerer und Mitarbeiter gingen von einem einheitlichen 4-Methyl-phenol-Formaldehyd-Kondensat (4-Methyl-2,6-bis-(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-phenol) aus, das sie durch schritt- und stufenweisen Synthese gewonnen hatten<sup>[46]</sup>. Von diesem stellten sie den Tris-(acrylsäureester) (14) her<sup>[47]</sup>. Die stark verdünnte Lösung von (14) in Benzol wurde mit



etwa der vierfachen Molmenge Azodiisobutyronitril als radikalischem Initiator und Kettenabbrecher polymerisiert. Infolge der starken Verdünnung und der großen Menge von Primärradikalen reagierten die Oligomermoleküle überwiegend isoliert voneinander und ergaben in 70-proz. Ausbeute das Dinitril (15), das durch alkalische Hydrolyse die Pentacarbonsäure (16) lieferte, die im Molekulargewicht einheitlich ist, jedoch ein Gemisch aus verschiedenen Stereoisomeren darstellte.

#### 4. Andere Wege der Synthese

### a) Einheitliche Umwandlungen an vorhandenen einheitlichen Polymeren

Es ist nicht immer notwendig, ein gewünschtes einheitliches Polymer unmittelbar aus niedermolekularen Verbindungen herzustellen. In manchen Fällen ist es zweckmäßiger, ein vorhandenes einheitliches Polymer chemisch in das gewünschte umzuwandeln. Da Polymere

*M. Marx-Figini u. E. Penzel, ibid. 87, 307 (1965); s. auch G. V. Schulz, IUPAC-Symposium für Makromolekulare Chemie, Prag 1965.*

[46] H. Kämmerer u. H.-G. Haub, Makromolekulare Chem. 59, 150 (1963).

[47] H. Kämmerer u. Sh. Ozaki, Makromolekulare Chem. 91, 1 (1966).

in der Regel sehr viele reaktive Stellen aufweisen, können die Umsetzungen in Bezug auf die einzelnen Moleküle vollständig oder auch unvollständig sein, sie müssen nur bei allen Molekülen an den gleichen Stellen verlaufen. Sind die Umsetzungen in Bezug auf die Gesamtzahl der Moleküle eines Polymers unvollständig, so hat man noch die Möglichkeit, die einheitlich umgesetzten Anteile zu isolieren.

In der Praxis wird man vor allem vollständige Umsetzungen anstreben, ohne daß das Polymer dabei abgebaut wird (polymeranaloge Umsetzungen). Hierfür ist man auf gelöste oder zumindest mit Lösungsmittel gequollene Polymere angewiesen, denn nur so können die Reagentien an alle reaktiven Stellen herantreten. Das klassische Beispiel ist die Verseifung des Polyvinylacetats zu Polyvinylalkohol<sup>[48]</sup>. So wie dort finden die bisher praktizierten Umsetzungen meist an funktionellen Gruppen statt. Da sie in der Regel eng benachbart sind, beeinflussen sie sich gegenseitig. Selbst ihre räumliche Lage kann dabei eine Rolle spielen<sup>[49]</sup>. Besonders wichtig sind die räumlichen Lagen benachbarter funktioneller Gruppen, wenn die Umsetzungen nicht jeweils nur eine Gruppe betreffen (monofunktionelle Umsetzungen), sondern 2 (bifunktionelle Umsetzungen). Den Einfluß der Kettenkonformation eines Polymers zeigt die unterschiedliche Reaktivität von Proteinen vor und nach der Denaturierung<sup>[50]</sup>. Spezifische Umsetzungen

[48] W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1658 (1927); H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, ibid. 60, 1782 (1927).

[49] S. beispielsweise G. Smets, Angew. Chem. 74, 337 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 306 (1962); H. Morawetz u. J. Oreskes, J. Amer. chem. Soc. 80, 2591 (1958).

[50] C. B. Anfinsen, J. Polymer Sci. 49, 31 (1961); G. H. Gundlach, W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry 234, 1754 (1959).

lassen sich mit Enzymen durchführen. Im Einzelfall hängen einheitliche Reaktionen sehr von der Temperatur, den Lösungsmitteln, den Konzentrationen der Reaktionspartner und den Konzentrationsverhältnissen ab.

### b) Umwandlungen an replizierenden Polymeren

Besondere Aspekte ergeben sich bei replizierenden Polymeren. Gelingt es nämlich, bei ihnen eine Umsetzung so auszuführen, daß die Replikationsfähigkeit erhalten bleibt, so braucht man im Prinzip nur ein einziges Polymermolekül zu verändern. Durch Replikation entstehen dann die gleichen Moleküle – selbstverständlich vorausgesetzt, daß das richtige Substrat vorhanden ist. Bis jetzt kennt man als replizierende Polymere nur Nucleinsäuren oder Polynucleotide. Eingehend untersucht werden mutationsbedingte Umsetzungen am genetischen Material von Bakterien, an Bakteriophagen und Viren. Allerdings treten bei chemischen Veränderungen an jenen Nucleinsäuren meistens Letaliäsen ein. Gelegentlich kommt es aber an den Basen der Nucleotide zu Veränderungen (Prämutationen), welche die Replikation nicht behindern. Die veränderten Basen werden dabei wie eine natürliche, aber andere Base „gelesen“. Das führt in den entstehenden Polymeren zum Einbau dieser fälschlich „gelesenen“ Base sowie der hierzu komplementären. Umsetzungen dieser Art werden durch Röntgen- und UV-Strahlen sowie durch chemische Agentien (Mutagene), z.B. salpetrige Säure, Senfgas, Stickstoff-Lost, Diazomethan, Äthylenoxid, Formaldehyd und Hydroxylamin hervorgerufen.

Eingegangen am 27. Juni 1966 [A 538]

## Das hormonale System der Pflanzen

VON PROF. DR. H. LINSER

INSTITUT FÜR PFLANZENERNÄHRUNG DER UNIVERSITÄT GIessen

Höhere Pflanzen erzeugen Wirkstoffe, die den Charakter von Gewebshormonen besitzen. Sie werden als Phytohormone bezeichnet. Einige davon sind isoliert und identifiziert worden: Äthylen, Heteroauxine, Gibberellinsäuren. Zellstreckungshemmstoffe wurden nachgewiesen, jedoch bisher nicht isoliert oder identifiziert. Natürliche und synthetische Stoffe mit hormonanalogem Wirkungen, auch solche mit hormonantagonistischer Wirkung, sind bekannt geworden; sie greifen offenbar in das hormonale System der Pflanzen ein, das Wachstum, Differenzierung und Entwicklung reguliert, und dürfen als Modellspezies für bisher noch unbekannte Phytohormone gelten. Einige physiologische Erscheinungen lassen weitere Phytohormone vermuten.

### I. Einführung

Seit 1904 werden Stoffe als Hormone bezeichnet<sup>[1]</sup>, die als Inkrete von einem Organ eines Organismus erzeugt und vom Blut zu einem anderen Organ transportiert werden, wo sie in kleinsten Mengen Wirkungen aus-

[1] W. M. Bayliss u. E. Starling, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B 73, 310 (1904).

üben und für den normalen Ablauf des Stoffwechsels und der Entwicklung unentbehrlich sind. Dieser zunächst für etwa 25 Jahre auf den tierischen Organismus beschränkte Begriff konnte auch für Pflanzen angewendet werden, nachdem 1929 in höheren Pflanzen Stoffe ähnlichen Charakters nachgewiesen worden waren<sup>[2]</sup>, die durch die pflanzlichen Gewebsäfte zum Wirkungs-

[2] F. W. Went, Recueil Trav. bot. néerl. 25, 1 (1929).