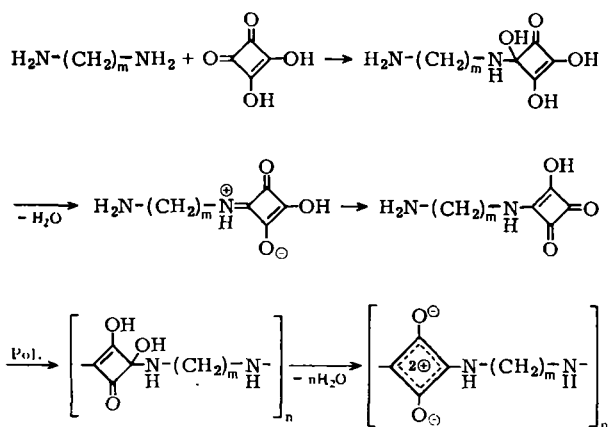


Die Eigenschaften beider Polyamidgruppen wurden durch thermogravimetrische Messungen und Bestimmung der Staudinger-Indices charakterisiert.

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen und durch Isolierung von Zwischenverbindungen wurde die Bildung von (2), R = H, verfolgt. Die angegebenen Vorstellungen über



den Reaktionsablauf werden durch Untersuchungen der Bildungsweise monomerer Modellverbindungen und durch Isolierung der monomeren Zwischenverbindungen bestätigt.

[*] Dipl.-Chem. J. Gauger und Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Herstellung von Block- und Pfropfcopolymeren auf anionischem Weg

Von G. Greber (Vortr.) und W. Behr[*]

Mit anionischen Verfahren synthetisierten wir eine Reihe reiner Block- und Pfropfcopolymere, in denen stereospezifische Poly-1,4-*cis*-isoprenblöcke oder -seitenäste mit entsprechenden Bauelementen aus ataktischen Vinylpolymeren kombiniert sind.

In diesem Zusammenhang testeten wir auch die Fähigkeit end- oder seitenständig in Polymermoleküle eingebauter Vinylsilyl-Gruppen und α -substituierter *p*-Vinylphenyl-Gruppen zur Bildung von Radikalanionen sowie deren Verwendbarkeit für Pfropf- und Blockreaktionen.

Außerdem wurde eine einfache Methode zur Herstellung von besonders interessanten Block- und Pfropfcopolymeren entwickelt, in denen organische – gegebenenfalls auch stereospezifisch aufgebaute – Polymermoleküle über hydrolyse-stabile Si–C-Bindungen mit Methylpolysiloxanblöcken oder -seitenästen kovalent verknüpft sind. Hierzu wurden organische Polymermoleküle mit end- oder seitenständigen Natrium- oder Kaliumsilanolatgruppen als makromolekulare Starter für die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan eingesetzt. Organische Polymermoleküle mit seitenständigen Silanolgruppen wurden durch Copolymerisation von *p*-Vinylphenyldimethylsilanol mit Vinylmonomeren erhalten. Silanol-Endgruppen tragende Polystyrol- oder Poly-1,4-*cis*-isoprenmoleküle gewannen wir durch Abbruch der entsprechenden „lebenden“ Polymeren mit *n*-Butoxydimethylchlorsilan und anschließende hydrolytische Abspaltung der *n*-Butoxy-Schutzgruppen.

Beim Aufbau von Pfropfcopolymeren nach den hier beschriebenen Verfahren kann man durch Wahl der Rückgratpolymeren vorherbestimmen, ob Produkte mit statistischer oder regelmäßiger Anordnung der Pfropfstellen entstehen.

[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. W. Behr
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von amorphen Hochpolymeren

Von G. Hirsch (Vortr.) und G. Rehage[*]

Mit einer nach dem stationären Meßprinzip arbeitenden Apparatur wurde die Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren unterhalb und oberhalb der Einfriertemperatur in einer durchlaufenden Meßreihe bestimmt. Die Untersuchungen von Polymeren mit verschieden starkem polarem Charakter ermöglichen es, Rückschlüsse auf den Wärmeleitungsmechanismus und seine Temperaturabhängigkeit bei amorphen Hochpolymeren zu ziehen. Weitere Untersuchungen an den entsprechenden metallhaltigen oder vernetzten Produkten gaben Auskunft darüber, wie stark durch eine solche Variation die Wärmeleitfähigkeit gegenüber den reinen bzw. den unvernetzten Produkten verändert wird.

Die Messungen zeigten, daß nicht nur das Auftauen der Polymerketten (Einfriertemperatur), sondern auch das Auftauen der Seitengruppen, welches bei tieferen Temperaturen erfolgt, den Wärmetransport in amorphen Hochpolymeren stark beeinflusst. Diese Ergebnisse führen zu einem Wärmeleitungsmodell, nach dem der Wärmetransport durch intermolekulare Wechselwirkungen stattfindet. Dabei müssen neben der thermischen Ausdehnung die Platzwechselmöglichkeiten der Seitengruppen berücksichtigt werden. Die Stärke des Wärmestromes wird durch Zahl und Intensität der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Diese werden zunehmend verstärkt, wenn durch das Auftauen der Seitengruppen Platzwechsel vorkommen. Durch das Auftauen der Hauptketten im Polymergefüge werden weitere Wechselwirkungen möglich. Sie führen jedoch nicht zu einer zusätzlichen Verstärkung des Wärmetransportes, da die konkurrierende Wirkung der thermischen Ausdehnung, welche die Wechselwirkungen und damit auch die Auswirkungen der Platzwechsel abschwächt, stärker zur Geltung kommt. Ein zusätzlicher Einfluß auf die Intensität des Wärmetransportes ist durch den verschiedenen starken polaren Charakter der einzelnen Polymeren gegeben, da für die Wechselwirkungskräfte dementsprechend unterschiedliche Abstandsgesetze gelten. Aus der Überlagerung all dieser Einflüsse läßt sich ein Temperaturverlauf für die Wärmeleitfähigkeit amorpher Polymerer ableiten, der mit den Meßergebnissen gut übereinstimmt.

[*] Dr. G. Hirsch [**] und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-chemisches Institut der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2A

[**] Neue Adresse: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Kunststofflaboratorium
67 Ludwigshafen

Die Anregung der Kristallisation von Polymeren durch hochmolekulare Keimbildner

Von M. Hoffmann[*]

Einige schlecht kristallisierende Polymere lassen sich durch inniges Zumischen von wenigen Prozenten eines chemisch nahezu gleichen, aber gut kristallisierenden Polymeren zu schnellerer und stärkerer Kristallisation anregen. So erhöhen beispielsweise 6% des schnell kristallisierenden Polychloroprens Neoprene HC bei 20°C die dilatometrisch gemessene Kristallisationsgeschwindigkeit des langsam kristallisierenden Polychloroprens Neoprene W auf das 20-fache und den maximal erreichbaren Kristallisationsgrad auf das 4,5-fache. Untersuchungen bei mehreren Temperaturen zeigen ferner, daß der Schmelzpunkt der Mischung 13°C höher liegt als der des langsam kristallisierenden Polychloroprens und daß die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit geringer ist als die von ungemischten Polychloroprenen. Bei 22°C ist die Halbwertszeit der Kristallisation dem Quadrat der Konzentration des zugesetzten „Keimbildners“ umgekehrt proportional, während die Erhöhung des Kristallisationsgrades der Wurzel aus dieser Kon-

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

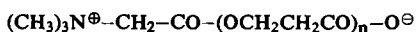
[*] Dr. M. Hoffmann
Farbenfabriken Bayer AG
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Über die Bildung von Makro-Zwitterionen bei ionischen Polymerisationen

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

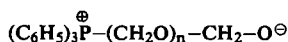
Bei einer Reihe ionischer Polymerisationen entstehen wahrscheinlich Makro-Zwitterionen (Polymerketten mit einer positiven und einer negativen Ladung an den Kettenenden). Die Ladungstrennung bei der Initiierung und bei den ersten Wachstumsschritten stellt also keine unüberwindliche Energiebarriere dar.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

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



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

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



spricht. Hingegen scheint bei Triäthylamin Wasser oder Methylenglykol als Cokatalysator unter Bildung des niedermolekularen Gegenions R_3NH^+ zu wirken.

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

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

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

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

Über ORD- und CD-Messungen an substituierten Polysacchariden

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Synthese von codierenden Polynucleotiden repetierender Basensequenz

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

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