

aktionen ablaufen: Einmal entstehen in einer Cycloaddition mit dem Floryschen Diradikal als Zwischenprodukt *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylcyclobutan, zum anderen bilden zwei Styrolmoleküle das von Mayo formulierte instabile Diels-Alder-Addukt, das drei Folgereaktionen eingehen kann: 1. Durch Anlagerung eines weiteren Styrolmoleküls entstehen Trimere. Diese Reaktion überwiegt bei hohen Monomerkonzentrationen. 2. Durch Wanderung eines H-Atoms stabilisiert sich das Addukt zum 1-Phenyltetralin. 3. Ein H-Atom wird auf ein drittes Styrolmolekül übertragen, so daß zwei Monoradikale entstehen. Diese Reaktion findet in relativ geringem Ausmaß statt^[5].

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen zur Oligomerenbildung stehen im Einklang mit den Untersuchungen zur thermischen Polymerisation^[3]. Die Überlegungen von Brown^[4] werden diskutiert.

[*] Dr. K. Kirchner und Dipl.-Chem. K. Buchholz
Dechema-Institut
6 Frankfurt/M. 97, Postfach 970146

- [1] F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 90, 1289 (1968).
- [2] D. J. Stein u. H. Mosthaf, Angew. makromolekulare Chem. 2, 39 (1968).
- [3] K. Kirchner, Makromolekulare Chem. 128, 150 (1969).
- [4] W. G. Brown, Makromolekulare Chem. 128, 130 (1969).
- [5] K. Kirchner u. K. Buchholz, Angew. makromolekulare Chem., im Druck.

Lichtstreuung an verzweigten Systemen

Von Walter Burchard (Vortr.), Kanji Kajiwara und Beate Pfannemüller [*]

Die Deutung der Lösungseigenschaften verzweigter Makromoleküle stößt aus zwei Gründen auf Schwierigkeiten. Aufgrund der Bildungsbedingungen entstehen Produkte

- a) mit außerordentlich breiten Molekulargewichtsverteilungen (M_w/M_n ca. 200 bis 1000) und
- b) mit einer Vielzahl von Isomeren.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man sich in letzter Zeit mit der Chemie und der Theorie der einheitlichen und definiert verzweigten Makromoleküle — Stern- und Kammpolymeren — beschäftigt. Nach Good^[1] sowie Gordon^[2] lassen sich aber auch die Eigenschaften statistisch verzweigter Ketten mit „Erzeugenden Funktionen“ vorausberechnen. Derartige Funktionen erzeugen von selbst die erforderlichen breiten Molekulargewichtsverteilungen mit den dazugehörigen Isomerenverteilungen. Zur Aufstellung der Funktionen müssen lediglich die Wahrscheinlichkeiten bekannt sein, mit denen die reaktionsfähigen Gruppen einer polyfunktionellen Grundeinheit reagiert haben. Gordon konnte damit verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichts und des mittleren quadratischen Trägheitsradius berechnen.

Nach Verallgemeinerung der Erzeugenden Funktionen gelang es, einen Ausdruck abzuleiten, der neben den bereits bekannten Mittelwerten auch die Berechnung der Streufunktionen für Licht- und Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt, wobei die Kettensteifheit berücksichtigt werden kann^[3].

Es werden vier Beispiele diskutiert:

1. Die polyfunktionelle Homo-Polykondensation.
2. Die Cokondensation von trifunktionellen mit bifunktionalen Monomereinheiten vom Typ $A-\begin{smallmatrix} A \\ | \\ A \end{smallmatrix}$ und $A-A$ (Stockmayer-Modell).
3. Die Kondensation von trifunktionellen Monomereinheiten vom Typ $A-\begin{smallmatrix} B \\ | \\ C \end{smallmatrix}$, wobei A mit B und C reagieren kann, nicht aber B mit C oder gleichartige Gruppen miteinander (French-Erlander-Modell).
4. Die Cokondensation von $A-\begin{smallmatrix} B \\ | \\ C \end{smallmatrix}$ mit $A-B$, wobei wieder

A mit B und C reagieren kann und alle anderen Möglichkeiten ausgeschlossen sind.

Die Beispiele 1 und 2 ergeben in der Zimm-Auftragung Geraden und deuten auf die gleiche Winkelabhängigkeit wie bei linearen Ketten. Bei Typ 3 erhält man jedoch stark aufwärts gekrümmte Kurven, während Typ 4 je nach Reaktionsbedingungen alle Zwischenformen zwischen dem Stockmayer- und dem French-Erlander-Modell zeigen kann.

Die Modelle 2 bis 4 werden auf Streulichtmessungen an Amylopektintricarbanilat angewendet. Die Ergebnisse lassen sich am besten durch Modell 4 beschreiben.

[*] Doz. Dr. W. Burchard, Dr. K. Kajiwara und Dr. B. Pfannemüller
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] I. J. Good, Proc. Cambridge philos. Soc. 45, 360 (1949).

[2] M. Gordon, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 268, 240 (1962).

[3] K. Kajiwara, W. Burchard u. M. Gordon, British Polymer J. 2, 110 (1970).

Segmentbeweglichkeit in Polyäthylenterephthalat nach NMR-Messungen

Von Uwe Eichhoff (Vortr.) und Hans Gerhard Zachmann [*]

Das Auftauen der Segmentbeweglichkeit äußert sich im NMR-Spektrum partiell kristalliner Hochpolymerer in einem verstärkten Abfall der Linienbreite und des zweiten Moments im Temperaturbereich des Glasübergangs sowie im Auftreten einer schmalen Komponente.

Bei Polyäthylenterephthalat findet man unabhängig von der thermischen Vor- und Nachbehandlung ein Maximum der Übergangstemperatur bei Kristallisationstemperaturen von 200–220 °C. Es lässt sich aufgrund von Röntgenmessungen zeigen, daß bei diesen Temperaturen eine große Anzahl besonders kleiner Kristallite entsteht. Die in den kleinen Kristalliten vorliegenden Verspannungen sind für das Maximum der Übergangstemperatur verantwortlich.

Es wird ein Trennverfahren für die Komponenten des Spektrums angegeben, das die Bestimmung des richtigen Absolutwertes des beweglichen Anteils, frei von experimentellen Einflüssen, gestattet. Durch Subtraktion des beweglichen Anteils von dem durch Dichtemessungen bestimmten nichtkristallinen Anteil ergibt sich der unbewegliche nichtkristalline Anteil. Er hat bei Kristallisationstemperaturen von 200 bis 220 °C ein Maximum. In Übereinstimmung mit der Deutung des Maximums der Übergangstemperatur muß man annehmen, daß bei diesen Temperaturen durch die Kristallisation Verspannungen entstehen, die ein Auftauen der Segmentbeweglichkeit in diesen Bereichen auch bei hohen Temperaturen verhindern. Werden die Proben nach der Kristallisation in deuteriertem Aceton gequollen, so verschwindet dieses Maximum.

Durch Berechnung der Linienform der Spektren und Vergleich mit den Messungen läßt sich zeigen, daß bis zum Beginn des Glasübergangs bereits alle CH_2 -Gruppen behindert rotieren. Oberhalb des Glasübergangs beginnt zunächst eine Rotation der Benzolringe in den nichtkristallinen Bereichen, die bei weiterer Erhöhung der Temperatur in eine mikro-brownsche Bewegung der Kettensegmente übergeht.

[*] Dr. U. Eichhoff und Dr. H. G. Zachmann
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jacob-Welder-Weg 15

Untersuchungen zur Sequenzlängenverteilung von Copolymerisaten aus α -Methylstyrol und Butadien

Von K. F. Elgert (Vortr.), E. Seiler und Horst Friebohl [*]

Die Butyllithium-initiierte Copolymerisation von α -Methylstyrol (A) und Butadien (B) in THF bei -75 °C wird durch die Copolymerisationsparameter $r_A = 0.017$ und $r_B = 2.8$ beschrieben. Die Sequenzlängenverteilung wurde durch 220-

MHz-NMR-Messungen untersucht. Die Auswertung der teilweise stark überlappten Bandensysteme mit einem Kurvensimulator gestattete die quantitative Bestimmung der Häufigkeiten der AAA-, BBB-, BBA- und ABA-Triaden in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Umsatz. Die experimentell bestimmten Triadenhäufigkeiten stimmen mit den aus den r-Parametern errechneten gut überein.

[*] Dr. K. F. Elgert, E. Seiler und Dr. H. Friebolin
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

Hochauflösende Kernresonanz-Untersuchungen an Cellulosederivaten

Von Horst Friebolin (Vortr.), Gunda Keilich und Egon Siefert [*]

Es wurde geprüft, ob die Protonenresonanz-Methode (Meßfrequenz 220 MHz) zur Aufklärung der Struktur von Polysacchariden eingesetzt werden kann. Modellsubstanzen waren Acetyl- und Benzoylderivate der Cellulose, weil diese Verbindungen neben der besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (z. B. CDCl_3) auch eine Spreizung der ^1H -NMR-Signale der sieben Ringprotonen aufweisen.

Bei den Cellulosederivaten mit Molekulargewichten von mehreren Hunderttausend sind in den Spektren alle sieben Ringprotonen getrennt sichtbar; die für die Bestimmung der Konfiguration und Konformation wichtigen Kopplungskonstanten können aber wegen der Breite der Linien nicht bestimmt werden.

Die Spektren der Cellulosederivate mit Polymerisationsgraden zwischen etwa 50 und 100 weisen dagegen so scharfe Linien auf, daß über die Kopplungskonstanten sämtliche Ringprotonensignale zugeordnet werden konnten. Die Sesselkonformation der Monomer-Einheiten, Glucose, sowie deren β -glucosidische Verknüpfung wurden eindeutig bestätigt. Durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Positionen 1 und 4 der entsprechenden Glucose- und Cellobiosederivate folgt eindeutig die 1,4-Verknüpfung der Glucose-Einheiten; damit ist die bisher angenommene Struktur der Cellulose bestätigt.

Die ^1H -NMR-Signale der drei Acetylgruppen der Cellulose-triacetate ergeben im 220-MHz-Spektrum drei getrennte Linien, die den Acetylsubstituenten in den Positionen 2,3 und 6 zugeordnet werden konnten.

[*] Dr. H. Friebolin, Dr. G. Keilich und Dipl.-Chem. E. Siefert
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Struktur phenylalaninspezifischer Transfer-Ribonucleinsäure aus Bäckerhefe

Von Friedrich von der Haar [*]

Bei der Proteinbiosynthese haben die Transfer-Ribonucleinsäuren (tRNA) eine doppelte Funktion. Zum einen wird an eine spezifische tRNA nur die ihr zugehörige Aminosäure esterartig gebunden und damit aktiviert (Acceptorfunktion), zum anderen wird die so aktivierte Aminosäure mit der tRNA in den ribosomalen Apparat eingebracht und in die wachsende Proteinkette eingebaut (Transferfunktion). Während über den zweiten Schritt recht eingehende Vorstellungen existieren (Codon-Anticodon-Wechselwirkung), ist der Ablauf der spezifischen Aminoacylierung im einzelnen ungeklärt. Vor allem für die sehr hohe Spezifität der Reaktion, die mit einer Fehlerquote von weniger als 10^{-4} verlaufen muß, gibt es noch keine Erklärung. In diesem Zusammenhang ist wichtig, die räumliche Struktur der tRNA, die ein globuläres Molekül sein muß, aufzuklären [1].

Wir untersuchten deshalb die tRNA durch Oxidation mit Monoperoxyphthalsäure. Dieses Reagens oxidiert unter ge-

nau definierten Bedingungen spezifisch nicht basengepaarte Adenine zu Adenin-1-N-oxid, das sich analytisch leicht fassen läßt. Alle bisher sequenzierten tRNAs lassen sich durch optimale Basenpaarung im Watson-Crick'schen Sinne zu einer planaren kleblattartigen Struktur zurückfalten, wie sie erstmals Holley für die tRNA^{Ala} vorgeschlagen hat [2]. Innerhalb einer solchen Struktur sollten bei der tRNA^{Phe} Hefe neun Adenine oxidierbar sein. Wir fanden, daß nur vier dieser Basen oxidiert werden, die anderen fünf also durch Wasserstoffbrücken geschützt sein müssen. Drei der oxidierbaren Adenine befinden sich im Anticodonloop, das vierte am 3'-terminalen Ende der tRNA^{Phe} Hefe.

Dieses Ergebnis läßt sich zwanglos durch ein Zurückfalten des Dihydro-U-loops und des T- Ψ -C-loops zum 3'-terminalen Ende erklären. Dabei bilden sich durch räumliche Annäherung neue Interloop-Basenpaare, die zu einem kompakten Molekül führen, dessen Stabilität auf dem optimalen Stacking der Basenpaare beruht.

Untersuchungen von Litt mit dem guanosin-spezifischen Reagens Ketoxal [3] sowie biochemische [4] und physiko-chemische [5] Messungen stützen diese Vorstellungen, die sich auf alle anderen tRNAs übertragen lassen.

Inzwischen ist uns die Kristallisation der tRNA^{Phe} Hefe gelungen [6], und es eröffnet sich die Möglichkeit, die Struktur der tRNA durch Röntgenstrukturanalyse zu klären.

[*] Dr. F. von der Haar
Max-Planck-Institut
für Experimentelle Medizin, Abt. Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] H. G. Zachau, Angew. Chem. 81, 645 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 711 (1969).

[2] R. W. Holley, J. Apgar, G. A. Everett, J. T. Madison, M. Marquisee, S. H. Merril, J. R. Penswick u. A. Zamir, Science (Washington) 147, 1462 (1965).

[3] M. Litt, Biochemistry 8, 3249 (1969).

[4] E. Schlimme, F. v. d. Haar u. F. Cramer, Z. Naturforsch. 24b, 631 (1969).

[5] O. Kratky, I. Pilz, F. Cramer, F. v. d. Haar u. E. Schlimme, Mh. Chem. 100, 748 (1969).

[6] F. Cramer, F. v. d. Haar, W. Saenger u. E. Schlimme, Angew. Chem. 80, 969 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 895 (1968).

Der Einfluß von Elektron-Donor-Acceptor-Komplexen auf die kationische Polymerisation

Von Manfred L. Hallensleben [*]

Wir untersuchten die kationische Polymerisation von Styrol und α -Methylstyrol in Lösung in Gegenwart organischer Elektronenacceptoren, die mit dem Monomeren einen Elektron-Donor-Acceptor-Komplex bilden (Monomer-Acceptor, MA-, Komplex). In indifferenten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff zerfällt bei niedrigen Acceptorkonzentrationen nach der Initiierung z. B. mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ der MA-Komplex, und es bildet sich ein neuer Elektron-Donor-Acceptor-Komplex mit dem negativ geladenen Gegenion (Anion-Acceptor-, AA-Komplex). Die Trennung des Ionenaupares durch diesen AA-Komplex erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ihre Zunahme ist eine lineare Funktion der Acceptorstärke. Bei hohen Konzentrationen an Elektronenacceptor verursacht der MA-Komplex eine Verlangsamung oder gar Hemmung der Polymerisation.

In aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol, die als Elektronendonoren mit dem Monomeren konkurrieren können, ist der Einfluß der Elektronenacceptoren auf die Polymerisation gering.

[*] Dr. M. L. Hallensleben
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31