

ander überführen, erkenntlich an starken Drehwertänderungen (Mutarotation).

Weitere Modelle für die Polymeren sind Cyclo-peptide mit starrer Anordnung der Aminosäuren, z.B. Cyclo-tri-L-prolyl und Cyclo-(Pro- ϵ -aminocaproyl), wie sich aus den optischen Daten ergibt.

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. R. Theysohn,
Dr. K.-D. Steffen, Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. M.
Zamani, Dipl.-Chem. M. Kostrzewska und
Dipl.-Chem. W. Schindler
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

Über einige polymere Komplexbildner

Von Georg Manecke, Hans-Uwe Schenck (Vortr.) und
Hans-Peter Aurich [*]

Das komplexchemische Verhalten von 3(5)-Pyrazol-carbonsäure, 3(5),4-Pyrazol-dicarbonsäure, ihren Estern, 3(5)-Pyrazolyl-alkyl(aryl)-ketonen und 3(5)-Pyrazolcarbaldehydohim wurde untersucht. Es konnten mit Cu²⁺ und anderen Übergangsmetallionen 1 : 1- oder 1 : 2-(M²⁺ : Pyrazolderivat)-Komplexe erhalten werden.

Durch 1,3-dipolare Addition von Vinyldiazomethan an genügend aktivierte Acetylenderivate wie etwa Propiolsäure-ester und Äthynyl-alkyl(aryl)-ketone ließen sich 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate in guten Ausbeuten darstellen. Soweit diese Vinylverbindungen im Dimethylformamid gut löslich waren, konnten sie darin radikalisch homopolymerisiert werden.

Es wurden sowohl das Copolymer des 3(5)-Vinyl-5(3)-pyrazol-carbonsäure-äthylesters mit 2.5 Mol-% Bis[3(5)-vinyl-5(3)-pyrazolyl]keton als auch das des 3(5)-Vinyl-5(3)-pyrazolyl-methyl-ketons dargestellt. In beiden Fällen bildeten sich vernetzte, nur begrenzt quellbare Produkte. Durch alkalische Verseifung des polymeren Vinyl-pyrazol-carbonsäure-esters entstand ein chelatbildender Ionenaustauscher mit hoher Kapazität.

Aus 5-Acetyl-8-alkyloxy-chinolin und -chinaldin ließen sich durch Reduktion der Acetylgruppe die Alkohole und durch anschließende Dehydratisierung am Al₂O₃-Kontakt polymerisierbare 5-Vinyl-derivate darstellen. Das durch Verseifung des Phenolesters erhältene 8-Hydroxy-5-vinyl-chinolin polymerisierte nicht.

Von Copolymerisaten des 8-Benzylxyloxy-5-vinyl-chinolins und -chinaldins mit Divinylbenzol wurde der Benzylrest mit 5 N HCl quantitativ abgespalten. Am Chinaldinharz konnten Peptide synthetisiert werden.

Chinaldin- und Chinolinharz sowie die an C-7 bromierten Harze wurden auf ihre Komplexbildungseigenschaften mit Cu, Ni, Zn untersucht. Die Harze hatten höhere Kapazitäten als aufgrund des Heterocyclengehalts bei einer Bildung von 2 : 1-(Ligand : Metall)-Komplexen zu erwarten war. Es wird angenommen, daß sich 1 : 1-Komplexe bilden. Das Copolymerisat von 8-Äthoxy-5-vinyl-chinaldin(-chinolin polymerisierte schlecht) mit Divinylbenzol nimmt Brom als Addukt aus wäßriger Lösung auf.

[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dr. H.-U. Schenck und
Dipl.-Chem. H.-P. Aurich
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

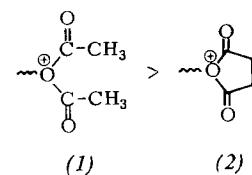
Untersuchungen zum Ablauf der kationischen Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäureanhydriden

Von Waldemar Öchsner (Vortr.) und Karl-Heinz Reichert [*]

Die kationisch initiierte Reaktion von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäureanhydriden führt unter ringöffnender Copolymerisation zu Polyestern mit Ätherbausteinen in der Polymerkette [1]. Die Reaktion wurde am System Tetrahydro-

furan (THF)/Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und an einem niedermolekularen Modellsystem THF/Acetanhydrid (AA), meist mit PF₅ als Initiator, untersucht. Die bei der Homopolymerisation von THF mit Lewisäuren ohne Cokatalysator bekannte Induktionsperiode konnte durch Vorpolymerisation von THF und Zugabe des Comonomeren nach anschließender Depolymerisation des gebildeten Polytetrahydrofurans vermieden werden.

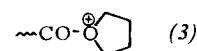
Kinetische Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Ausgangsmonomeren in Dichloräthan bei 80 °C zeigten, daß an der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion nur THF, nicht jedoch das Anhydrid beteiligt ist. Erst aus einem Vergleich der Bruttogeschwindigkeiten der Copolymerisation und der Modellreaktion konnte dieser langsamste Teilschritt als nucleophiler Angriff des THF an ein Oxoniumion des Anhydrids identifiziert werden. Aus dem Verhältnis der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten wurden ferner die relativen Reaktivitäten der Anhydrid-Oxoniumionen (1) und



(2) gegenüber THF ermittelt, die mit der sterisch erschwerten sauren Hydrolyse von Butyrolacton und mit ähnlichen Reaktionen an fünfgliedrigen Ringen in Einklang sind [2].

Für eine genaue Strukturanalyse wurden die alkalischen Verseifungsprodukte der Copolymeren zu den gleichen Oligo-ätherdiacetaten CH₃CO-[O(CH₂)₄-]_nOCOCH₃ acetyliert, die bei der Modellreaktion direkt entstehen. Die Verteilung der Diacetate zeigte entsprechend den Konsequenzen aus dem Polymerisationsgleichgewicht von THF, daß oberhalb der Ceiling-Temperatur von THF (84 °C) im wesentlichen das Diacetat mit n = 2 (BÄDA) neben dem mit n = 1 (BDA) gebildet wird. Diacetate mit längeren Äthersequenzen (n ≥ 3) entstehen nur unterhalb dieser Temperatur.

Aus dem Molverhältnis BÄDA/BDA sind oberhalb der Ceiling-Temperatur unter Berücksichtigung des Verhältnisses der eingesetzten Monomeren außerdem Schlüssefolgerungen über die relativen Reaktivitäten der beiden Monomeren (THF und Anhydrid) in einem konkurrenden Anlagerungsschritt an das Oxoniumion (3) möglich. Eine Bausteinanalyse



der oligomeren Diacetate eines Copolymerisations- und eines Modellreaktionsproduktes, hergestellt in Dichloräthan bei 80 °C, ergab im Modellsystem THF/AA höhere Werte für BÄDA/BDA als bei der Copolymerisation von THF/BSA. Demnach ist Bernsteinsäureanhydrid beim Angriff an dem Oxoniumion (3) reaktiver als Acetanhydrid, wie es auch aufgrund der Carbonylabsorptionsfrequenzen von 1865 und 1782 cm⁻¹ (BSA) sowie 1825 und 1748 cm⁻¹ (AA) erwartet werden konnte.

[*] Dr. W. Öchsner und Dr. K.-H. Reichert
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10

[1] J. Habermeier, K.-H. Reichert u. K. Hamann, J. Polymer Sci. C 16, 2131 (1967); A. Hilt, K.-H. Reichert u. K. Hamann, Makromolekulare Chem. 101, 246 (1967).

[2] H. L. Brown, J. H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954).

Über optisch aktive Poly- β -amide

Von Erwin Schmidt [*]

Optisch aktive β -Lactame mit einem und mit zwei Asymmetrienzentren im Lactamring wurden für sich allein und als Enantiomerenmischungen unterschiedlicher optischer Reinheit polymerisiert.