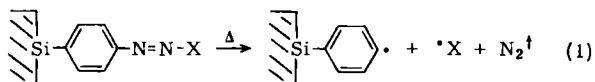


Polyfunktionelle Initiatoren mit anorganischem Grundgerüst entstehen wie folgt: Die Si—Cl-Gruppen auf der Oberfläche werden mit Phenyllithium in Si-Phenyl-Gruppen übergeführt; durch Nitrierung, Reduktion und Diazotierung werden Diazoniumsalzgruppierungen gebildet^[2].

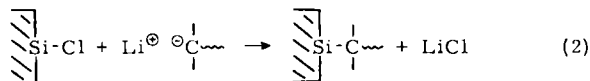
Wir haben nun durch Kupplung mit H-aktiven Verbindungen, z. B. Thiolen, Sulfinsäuren und Aminen, auf der SiO₂-Oberfläche kovalent gebundene labile Diazoniumverbindungen erhalten, welche die radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren auslösen.



X = z. B. -S-Ar, -SO₂-Ar, -NH-Ar

Zur Polymerisation wurden benutzt: Styrol, Acrylamid, Acrylsäure, Methylmethacrylat und Vinylpyridin. Die Menge des aufgepfropften Polymeren, bezogen auf Sili- ciumdioxid, beträgt 10–60%.

2. R. Hoene (Vortr.): Lineare Makromoleküle definierter Kettenlänge lassen sich aufpfropfen, indem die Si—Cl-Gruppen auf der Partikeloberfläche mit polymeren Carbanionen umgesetzt werden.



Das Molekulargewicht der aufgepfropften Ketten wird durch das Verhältnis von Styrol zu Initiator (Butyllithium) variiert. Dabei ergibt sich eine im wesentlichen lineare Beziehung zwischen der Menge des aufgepfropften Polymeren und dem Polymerisationsgrad der Ketten. Außerdem ist – offensichtlich infolge sterischer Einflüsse des polymeren Restes – die Zahl der gebildeten Si—C-Bindungen kleiner als bei der Reaktion mit Phenyllithium.

Durch die Pfropfungsreaktion werden die Eigenschaften der SiO₂-Partikel wesentlich verändert. Amorphes SiO₂ (spez. Oberfläche 200 m²/g) mit etwa 50% aufgepfropftem linearem Polystyrol ergibt z. B. in aromatischen Lösungsmitteln nahezu stabile Suspensionen.

[1] H. P. Boehm, Angew. Chem. 78, 617 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 533 (1966).

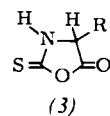
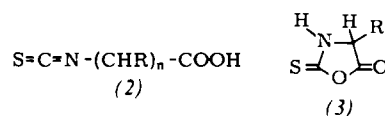
[2] M. Schneider, Dissertation, Universität Heidelberg 1962.

Umlagerungs- und Polymerisationsmechanismen von DTE-Aminosäuren und 2-Thioxo-5-oxazolidonen

Von H. R. Kricheldorf^[*]

α -DTE-Aminosäuren^[1] (1), n=1, lassen sich zu Polypeptiden polymerisieren, ohne daß optisch aktive Aminosäuren Racemisierung erleiden. Kato, Higashimura, Suzuoki und Okamura^[2], welche diese Reaktionen erstmals untersuchten, sahen in den beim Zerfall von (1) freiwerdenden α -Isothiocyanatocarbonsäuren (2), n=1, das eigentlich aktive Monomere.

[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31



Die vorliegenden Untersuchungen zeigen aber, daß zwar bei β - und höheren ω -Isothiocyanatocarbonsäuren eine Polykondensation möglich ist, jedoch nicht bei α -Isothiocyanatocarbonsäuren. Die aktiven Monomeren bei der Polymerisation von (1), n=1, sind vielmehr die durch Cyclisierung von (2), n=1, entstehenden 2-Thioxo-5-oxazolidone (3). Als Polyreaktionsmechanismus dieser cyclischen Monomeren wird eine ionische, ringöffnende Polymerisation diskutiert.

[1] In [2] verwendete Abkürzung für Verbindungen (1).

[2] T. Higashimura, H. Kato, K. Suzuoki u. S. Okamura, Makromolekulare Chem. 90, 243 (1966); H. Kato, T. Higashimura u. S. Okamura, ibid. 109, 9 (1967).

Über die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen

Von H. J. Leugering (Vortr.) und G. Kirsch^[*]

Eine durch Scherung orientierte Schmelze von isotaktischem Polypropylen kristallisiert in Bandsphärolithen, die je nach der Kristallisationstemperatur aus der pseudo-hexagonalen (β) oder der monoklinen (α) Modifikation bestehen. Bei mittleren Temperaturen treten Bandsphärolithe auf, in denen beide Modifikationen vorkommen. Durch Kristallisation unter gleichzeitiger Schereinwirkung lassen sich Gehalte an β -Modifikation von über 30% erhalten, wie differentialkalorimetrisch nachgewiesen wird. Beim Erhitzen derartiger Proben zeigen die β -Anteile charakteristische Aufschmelz- und Umwandlungserscheinungen, die im einzelnen diskutiert werden.

[*] Dr. H. J. Leugering und Dr. G. Kirsch
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80

Über die dynamische Struktur einer synthetischen Desoxyribonucleinsäure

Von A. Lezius^[*]

Durch enzymatische Copolymerisation von Desoxyadenosintriphosphat (dATP) und 4-Thiothymidintriphosphat (s⁴dTTP) mit *Bacillus-subtilis*-DNA-Polymerase entsteht ein Polydesoxynucleotid, poly-d(A-s⁴T)-d(A-s⁴T), von hohem Molekulargewicht [$M_2^{\text{visc}} = 1.2 \times 10^6$; $S_{20,w} = 10-14\text{S}$] und einer streng alternierenden Basensequenz^[1].

Spektren der Optischen Rotationsdispersion (ORD) und des Circular dichroismus (CD) zeigen einen starken negativen Cotton-Effekt um 400 nm, der einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Thioamidchromophors zugeordnet werden kann. Da dieselbe Bande im monomeren 4-Thiothymidin ein positives Vorzeichen hat, wird gefolgert, daß das Nucleosid im Polymeren wahrscheinlich in der seltenen *syn*-Konformation vorliegt. Eine protonierte Form des doppelsträngigen Polymeren entsteht bei pH=4.2 (kooperativer Umwandlungspunkt), in dem die N-1-Atome des Desoxy-

[*] Dr. A. Lezius
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

adenosins als Protonen-Acceptoren fungieren. Diese Eigenschaften des Polymeren sind unvereinbar mit einer Watson-Crick-Struktur; als Alternative bleibt eine „verkehrte“ Hoogsteen-Basenpaarung [O-2(s⁴T)—N-6(A), N-3(s⁴T)—N-7(A)] übrig.

Aus Modellstudien kann für diese Basenpaarung eine Doppelhelix mit links-Drehsinn vorausgesagt werden^[2]. Eine entscheidende Symmetrieeigenschaft des Modells konnte durch Röntgen-Faseraufnahmen bestätigt werden^[3].

Das Polymere zeigt kooperative temperatur- und salzhängige Helix-Helix-Umwandlungen, bei denen strukturell bedingte Hysteresephänomene auftreten können^[2]. Diese Umwandlungen werden begleitet von Änderungen der hydrodynamischen Eigenschaften wie des Sedimentationskoeffizienten, der Schwebedichte und des partiellen spezifischen Volumens.

[1] A. Lezius u. U. Rath, Eur. J. Biochem. 24, 163 (1972).

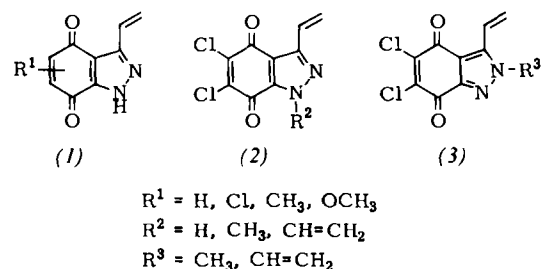
[2] E. M. Gottschalk, E. Kopp u. A. Lezius, Eur. J. Biochem. 24, 168 (1972).

[3] W. Saenger, persönliche Mitteilung.

Über einige neue stickstoffhaltige Redoxpolymere

Von G. Manecke (Vortr.), W. Hübner und H.-J. Kretzschmar^[*]

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Redoxpolymere wurden substituierte Vinylindazol-4,7-chinone durch 1,3-dipolare Addition von Vinyl Diazomethan an 1,4-Benzochinone dargestellt. Dabei sollten insbesondere Chinonsysteme mit höheren Redoxpotentialen synthetisiert werden. Folgende Systeme vom Typ (1)–(3) mit Redoxpotentialen von 340–460 mV wurden erhalten:

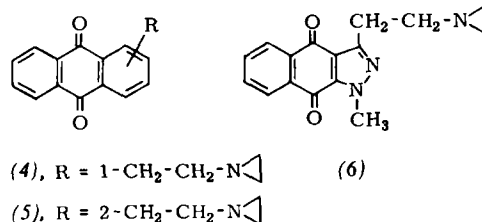


Bei der radikalischen Homopolymerisation in Lösung zeigten die Vinylindazol-4,7-chinone und die durch reduzierende Acetylierung erhaltenen Indazolhydrochinonacetate unterschiedliche Polymerisationseigenschaften.

Das 5,6-Dichlor-3-vinyl-indazolhydrochinon-triacetat ergab mit 5,6-Dichlor-1,3-divinyl-indazolhydrochinon-diacetat als Vernetzer ein Copolymerisat, aus dem durch Verseifen und Sulfalkylieren ein in wässrigem Medium quellbares, chemisch und mechanisch beständiges Redoxpolymere mit einer Redoxkapazität von 4.25 mÄquivalent/g erhalten wurde, dessen Redoxpotential und Quellbarkeit gemessen wurden.

Da Vinylchinone oft schlecht polymerisieren, wurden durch Addition von Aziridin an die Vinylgruppe polymeri-

sierbare Aziridinylnchinone mit Redoxpotentialen von 100–230 mV hergestellt, so z. B. (4)–(7):



Ihre kationische Homopolymerisation wurde untersucht. Außerdem wurden die Monomeren (4)–(6) mit 1,4-Bis-[2-(1-aziridinyl)äthyl]benzol als Vernetzer in verschiedenen Molverhältnissen copolymerisiert. Die so erhaltenen Redoxpolymere waren infolge ihrer tertiären Aminogruppe im wässrig-sauren Medium gut quellbar. Die Redoxkapazitäten der chemisch beständigen Copolymeren betrugen 3.6–5.3 mÄquivalent/g. Die Redoxpotentiale und die pH-Abhängigkeit der Schüttvolumina wurden ebenfalls untersucht.

Chemische Umwandlungen an Polymethylmethacrylat

Von F. Arranz, J. J. Bourguignon, J. C. Galin und P. Rempp (Vortr.)^[*]

Wenn man Umwandlungen an Hochpolymeren durchführt, so ist es zweckmäßig, die erhaltenen Produkte so weit wie möglich chemisch und physikalisch-chemisch zu charakterisieren, um festzustellen, ob Reaktionen an den Seitengruppen stattfinden und inwiefern die umgesetzten Seitengruppen die noch nicht umgesetzten beeinflussen können. Diese Fragen standen beim Studium der nucleophilen Substitution von Polymethylmethacrylat (PMMA) im Vordergrund.

Es hat sich herausgestellt, daß Basen wie

die Dimsyl-Anionen CH₃—SO—CH₂[⊖],

die Dimethyl-sulfonyl-Anionen CH₃—SO₂—CH₂[⊖]

und die Dimethylaminosulfonylmethyl-Anionen (CH₃)₂N—SO₂—CH₂[⊖]

mit den Esterfunktionen des PMMA reagieren, und zwar bis zu einem Umsatz von etwa 50%.

Im Extremfall treten Cyclisierungen auf. Es soll hervorgehoben werden, daß bei statistischen Copolymeren aus 70% Styrol und 30% Methylmethacrylat der Umsatz, bezogen auf die Esterfunktionen, 100% erreichen kann. Das zeigt, daß umgesetzte Gruppen die benachbarten Esterfunktionen vor Substitution schützen.

Ein anderes Merkmal dieser Substitutionsreaktion ist die große Labilität der C—H-Bindung am C-Atom zwischen

[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dr. W. Hübner und Dr. H.-J. Kretzschmar
 Institut für Organische Chemie der Freien Universität
 1 Berlin 33, Thielallee 63–67

[*] Dr. F. Arranz, Dipl.-Chem. J. J. Bourguignon, Dr. J. C. Galin
 und Prof. Dr. P. Rempp
 Centre de Recherches sur les Macromolécules C. N. R. S.
 6, rue Boussingault, F-67 Strasbourg (Frankreich)