

adenosins als Protonen-Acceptoren fungieren. Diese Eigenschaften des Polymeren sind unvereinbar mit einer Watson-Crick-Struktur; als Alternative bleibt eine „verkehrte“ Hoogsteen-Basenpaarung  $[O-2(s^4T) \cdots N-6(A), N-3(s^4T) \cdots N-7(A)]$  übrig.

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

Das Polymere zeigt kooperative temperatur- und salzhängige Helix-Helix-Umwandlungen, bei denen strukturell bedingte Hysteresephänomene auftreten können<sup>[2]</sup>. 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).

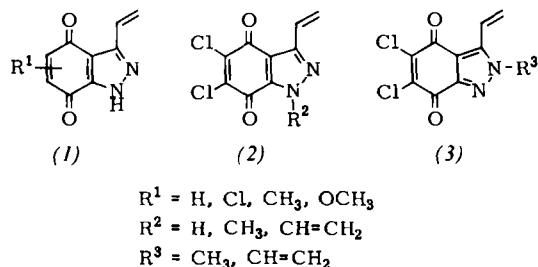
[2] E. M. Gottschalk, E. Kopp u. A. Lezius, Eur. J. Biochem. 24, 168 (1972).

[3] W. Saenger, persönliche Mitteilung.

### Über einige neue stickstoffhaltige Redoxpolymere

Von G. Manecke (Vortr.), W. Hübner und H.-J. Kretzschmar<sup>[\*]</sup>

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:

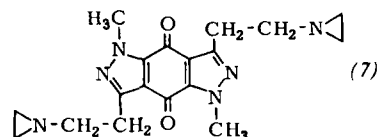
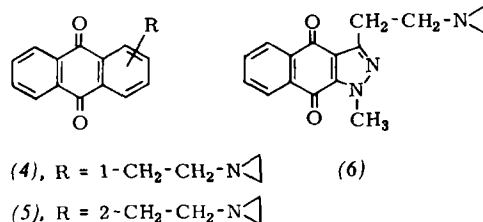


Bei der radikalischen Homopolymerisation in Lösung zeigten die Vinylindazol-4,7-chinone und die durch reduzierende Acetylierung erhaltenen Indazolhydrochinonacetate unterschiedliche Polymerisationseigenschaften.

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.)<sup>[\*]</sup>

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  $CH_3-SO-CH_2^{\ominus}$ ,

die Dimethyl-sulfonyl-Anionen  $CH_3-SO_2-CH_2^{\ominus}$

und die Dimethylaminosulfonylmethyl-Anionen  $(CH_3)_2N-SO_2-CH_2^{\ominus}$

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)

Carbonyl- und Sulfonyl-Gruppen. Es handelt sich um wahre „Carbon-Säuren“. Das sieht man auch an der Stöchiometrie der Substitutionsreaktion: Zwei Äquivalente Dimethyl-natrium sind nötig, um eine Estergruppe zu substituieren!

### Regulierung des Dispersionsgrads und der Grenzflächenadhäsion durch Blockcopolymer

Von G. Riess (Vortr.), J. Periard und Y. Jolivet<sup>[\*]</sup>

Bei schlagfesten Kunststoffen auf der Basis eines weichen dispergierten Kautschuks (z. B. Polyisopren) in einer harten Phase (Polystyrol) konnte gezeigt werden, daß der Dispersionsgrad durch Block- oder Pfropfcopolymer reguliert werden kann. Diese Öl-in-Öl-Emulgatorwirkung eines Blockcopolymeren A-B für die nicht verträglichen Homopolymeren A und B oder für zwei nicht mischbare Lösungsmittel hängt sowohl von der Konzentration an Copolymerem als auch von dessen Molekulargewicht, Struktur und Zusammensetzung ab.

Weiterhin ergab sich, daß bei solchen Zweiphasensystemen das Blockcopolymer die Grenzflächenadhäsion bewirkt. Daher ist in einer gewissen Spanne von Teilchendurchmessern die Schlagzähigkeit direkt von der Konzentration des an der Phasengrenzfläche liegenden Copolymeren abhängig.

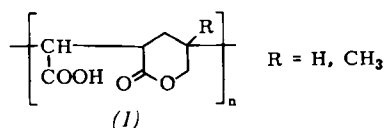
Mehrere Methoden wurden ausgearbeitet, um das Copolymer in solchen Zweiphasensystemen zu lokalisieren: Interferenz- und UV-Fluoreszenzmikroskopie, Analyse nach  $\gamma$ -Bestrahlung sowie Untersuchungen mit der Elektronenmikroskopie.

[\*] Prof. Dr. G. Riess, Dr. J. Periard und Dr. Y. Jolivet  
Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse  
3, rue A. Werner, F-68 Mulhouse (Frankreich)

### Cyclocopolymerisation unter intramolekularer Lactonringbildung

Von G. Sackmann (Vortr.) und G. Kolb<sup>[\*]</sup>

Die radikalische Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit allylischen Hydroxyverbindungen, wie z. B. Allylalkohol oder Methallylalkohol, führt zwischen  $-10$  und  $+70^\circ\text{C}$  zu linearen und löslichen (1:1)-Copolymeren. Diese bestehen zu ca. 90% aus Lactonringstrukturen und enthalten freie Carboxygruppen.



Die alternierenden Copolymerisate (1) entstehen unter dem Einfluß eines Radikalstarters durch eine Homopolymerisation von EDA-Komplexen, die sich aus Maleinsäureanhydrid und der Allylverbindung bilden. Eine intramolekulare Veresterung ergibt dann die Lactonringstruktur. Durch Auswahl geeigneter Startersysteme können

[\*] Dr. G. Sackmann und Dr. G. Kolb  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der  
Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk

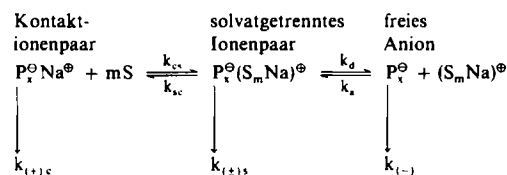
z. B. mit Methallylalkohol Copolymer mit Molekulargewichten bis über 100000 erhalten werden.

Der teilweise Ersatz des Allyl- oder Methallylalkohols durch dritte copolymerisierbare Verbindungen führt zu Terpolymeren, die neben Lactonringen noch cyclische Anhydridgruppen enthalten.

### Die Analyse enger Molekulargewichtsverteilungen als Hilfsmittel zur kinetischen Erforschung ionischer Polymerisationsprozesse

Von G. V. Schulz (Vortr.), L. L. Böhm und G. Löhr<sup>[\*]</sup>

Anionische Polymerisationsprozesse kann man mit der Strömungsrohr- oder Stopped-flow-Technik so leiten, daß allen entstehenden Polymermolekülen unter identischen Bedingungen eine gleich lange Wachstumszeit zur Verfügung steht. Die Molekulargewichtsverteilung müßte unter diesen Bedingungen eine Poisson-Verteilung sein (Flory), deren Uneinheitlichkeit  $U = 1/\bar{P}_n$  ist (wenn  $\bar{P}_n \gg 1$ ). Tatsächlich entstehen auch unter korrektesten Bedingungen häufig breitere Verteilungen. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Polymerisation ein Mehrwegmechanismus ist, da das reaktive Ende beispielsweise des Polystyrylnatriums in drei Formen vorkommt, die in einem dynamischen Gleichgewicht stehen und mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{(\pm)c}$ ,  $k_{(\pm)s}$  und  $k_{(-)}$  Monomeres addieren, wie folgendes Schema zeigt:



Poissonverteilungen entstehen nur, wenn entweder nur eine Form des „lebenden“ Endes vorliegt, oder wenn der Wechsel erheblich schneller als die Addition erfolgt, also  $k_{sc} \gg k_{(\pm)s}$  oder  $k_a \gg k_{(-)}$  ist.

Bei vergleichbaren Geschwindigkeiten des Wechsels und der Addition tritt bei Mehrwegmechanismen eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung ein, aus welcher man nach Gleichungen von Figini<sup>[1]</sup> und Böhm<sup>[2]</sup> die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{sc}$  und  $k_{cs}$  sowie  $k_a$  und  $k_d$  berechnen kann. Auf dem vorjährigen Kolloquium hat Dr. Chmelir<sup>[3-5]</sup> berichtet, daß in einer Reihe von Lösungsmitteln (u. a. THP, THF und DME) die drei Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten  $K_{cs} = k_{cs}/k_{sc}$  und  $K_{dis} = k_d/k_a$  in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind. Im folgenden wird über eine Reihe von Versuchen berichtet, die Molekulargewichtsverteilungen so genau zu bestimmen, daß daraus die Geschwindigkeitskonstanten der Übergänge berechnet werden können.

Die kinetischen Daten erlauben es, die Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Ionenstärke auszurechnen, bei welchen die Addition nach dem Einwegmechanismus, nämlich über das Kontaktionenpaar, verläuft, und somit eine Poissonverteilung entsteht. An solchen Polymeren kann man die Methoden entwickeln, mit welchen man die Uneinheitlichkeit enger Verteilungen mit der für unseren

[\*] Prof. Dr. G. V. Schulz, Dr. L. L. Böhm und Dr. G. Löhr  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15