

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^[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).

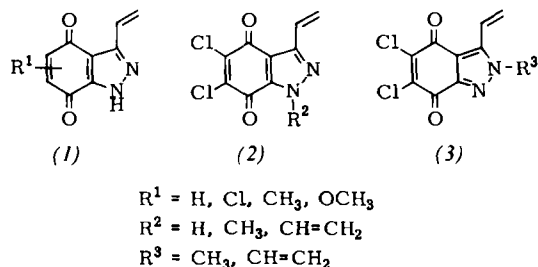
[2] E. M. Gottschalk, E. Kopp u. A. Lezius, Eur. J. Biochem. 24, 168 (1972).

[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:

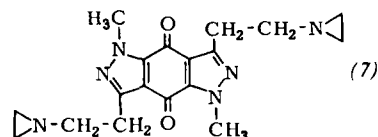
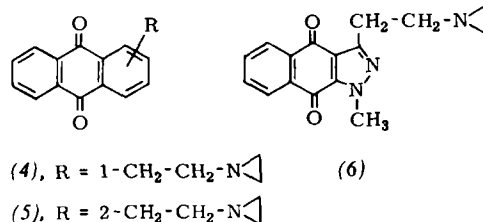


Bei der radikalischen Homopolymerisation in Lösung zeigten die Vinylindazol-4,7-chinone und die durch reduzierende Acetylierung erhaltenen Indazolhydrochinonacetate unterschiedliche Polymerisationseigenschaften.

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 $CH_3-SO-CH_2^-$,

die Dimethyl-sulfonyl-Anionen $CH_3-SO_2-CH_2^-$

und die Dimethylaminosulfonylmethyl-Anionen $(CH_3)_2N-SO_2-CH_2^-$

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)