

man die Copolymerisationsgeschwindigkeit berechnen kann.

Es wird gezeigt, wie man aus dilatometrisch gemessenen Volumkontraktions-Zeit-Kurven Copolymerisationsgeschwindigkeiten berechnen kann. Die molare Volumkontraktion wird hierbei aus drei Inkrementen für die beiden Homopolymerisierungsschritte und den Alternierungsschritt zusammengesetzt.

Zur Beschreibung der Copolymerisationsgeschwindigkeit wurde eine neuere, von Russo und Munari vorgeschlagene Gleichung benutzt. Die Größe  $k_w/k_{ab}^{1/2}$  für die Homopolymerisation eines der beiden Monomeren kann, wie gezeigt wird, aus Copolymerisationsgeschwindigkeiten ermittelt werden.

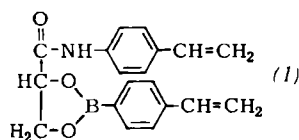
Die Berechnungen werden an Beispielen aus dem Copolymerisationssystem Äthylacrylat/Styrol erläutert.

### Über die Anwendung von enzymanalog gebauten Polymeren zur Racemattrennung

Von G. Wulff (Votr.) und A. Sarhan<sup>[\*]</sup>

Zur Einführung von funktionellen Gruppen in Polymere in fester, vorgegebener Stereochemie wurde ein neuer Weg versucht. Dazu wurden die einzuführenden funktionellen Gruppen in Form polymerisierbarer Vinylverbindungen an ein geeignetes Matrizenmolekül gebunden, und dieses wurde z. B. mit Divinylbenzol unter Bedingungen copolymerisiert, unter denen makroporöse, nicht quellbare Polymere gebildet werden. Nach Abspaltung der Matrizie sollten sich die funktionellen Gruppen in einer durch die Matrizie vorgegebenen Stereochemie befinden. Bei Verwendung von chiralen Matrizen sollte die Anordnung der funktionellen Gruppen im umgebenden Polymerhohlraum außerdem asymmetrisch sein. Eine sehr empfindliche Methode zur Prüfung auf die stereochemisch richtige Einführung der funktionellen Gruppen besteht in diesem Falle

in der Prüfung auf Racemattrennungsvermögen solcher Polymere, z. B. für das Racemat der verwendeten Matrizie.



So copolymerisierte man z. B. den 2,3-*O*-Vinylphenylboronsäureester des *D*-Glycerinsäure-*p*-vinylanilids (1) mit Divinylbenzol in Gegenwart von Acetonitril.

Die *D*-Glycerinsäure ließ sich zu höchstens 50% wieder abspalten. So hergestelltes Polymer enthielt freie Boron-

[\*] Prof. Dr. G. Wulff und Dr. A. Sarhan  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

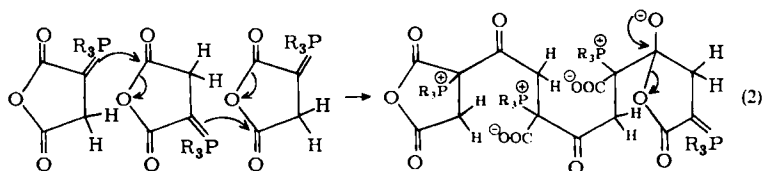
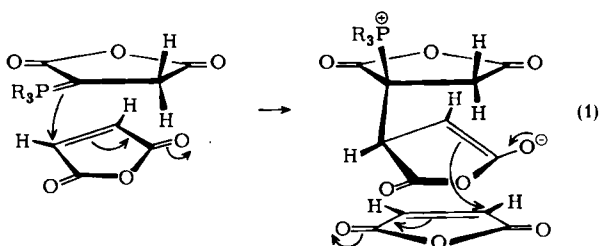
säure- und Aminogruppen und besaß eine Aufnahmekapazität für Glycerinsäure, die der ursprünglich abgespaltenen Menge entsprach. Bei der Aufnahme von *D,L*-Glycerinsäure wurde die *D*-Form signifikant besser gebunden, so daß sich *L*-Glycerinsäure in der Lösung anreicherte. Auch bei *D,L*-Glycerinaldehyd war eine signifikante Anreicherung der Antipoden möglich. Die Racemattrennungsfähigkeit ging, wie zu erwarten, in Lösungsmitteln, die das Polymer quellen, irreversibel und vollständig verloren.

### Über die anionische Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit tertiären Phosphanen

Von H. Zweifel (Votr.) und Th. Völker<sup>[\*]</sup>

Braun et al.<sup>[1]</sup>, Schopov<sup>[2]</sup> sowie Zweifel, Völker und Giovannini<sup>[3]</sup> fanden, daß Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von u. a. Pyridinbasen und Trialkylaminen spontan polymerisiert. Zweifel, Löliger und Völker<sup>[4]</sup> untersuchten diese Polymerisation und formulierten aufgrund der experimentellen Befunde zwei Reaktionsmodelle zur Erklärung dieser Polymerisation. Ihre Untersuchungen umfaßten ebenfalls die Auslösung der Polymerisation von Maleinsäureanhydrid durch Triphenyl- oder Tributylphosphan, da solche Phosphane in bezug auf ihre Reaktivität mit Pyridinbasen verglichen werden können.

Die Polymerisation verläuft über Zwitterionen nach den folgenden Reaktionen (1) und (2):



In den durch fraktionierende Fällung, Extraktion, Säulen- und Gelpermeationschromatographie erhaltenen Fraktionen wurden Phosphoniumgruppen nachgewiesen und die Struktur der Polymerisate spektroskopisch untersucht. Ferner wurden am Beispiel der Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Triphenylphosphan in Dimethylsulfoxid kinetische Messungen durchgeführt.

[\*] Dr. H. Zweifel und Dr. Th. Völker  
Lonza AG, Forschungslaboratorium  
CH-1700 Fribourg (Schweiz)

[1] D. Braun, I. A. Azid el Sayed u. J. Pomakis, Makromolekulare Chem. 124, 249 (1969).

[2] I. Schopov, Makromolekulare Chem. 137, 293 (1970).

[3] H. Zweifel, Dissertation Nr. 669, Universität Fribourg (Schweiz) 1970.

[4] H. Zweifel, J. Löliger u. Th. Völker, Makromolekulare Chem., im Druck.