

Auch an Poly- α -methylstyrolen gelingt eine Bestimmung der konfigurativen Sequenzabfolge. Die mit $^1\text{H-NMR}$ -Messungen gefundene Abhängigkeit der Taktizität anionischer Präparate vom Molekulargewicht läßt sich so bestätigen.

[1] Makromol. Chem. 145, 95 (1971).

[2] Makromol. Chem., im Druck.

[3] Makromol. Chem., im Druck.

Asymmetrisch-stereoselektive Polymerisation der *N*-Carboxyanhydride des D,L-Leucins

Von Heinrich G. Bührer und Hans-Georg Elias (Vortr.)^[*]

N-Carboxy-D,L-leucinanhydrid wurde in Dioxan, Benzol, Tetrahydrofuran, Butanon oder Dimethylformamid zwischen 10 und 55°C mit 15 primären und sekundären Aminen als Initiatoren polymerisiert. Die optische Ausbeute an Polymeren kann zufriedenstellend für Umsätze zwischen 3 und 94% durch eine ideale Copolymerisationsgleichung

$$d[\text{L}]/d[\text{D}] = R([\text{L}]/[\text{D}])$$

beschrieben werden. Das höchste $R (= 1.30)$ wurde für die Initiierung mit *L*-Prolinmethylester in Dioxan bei 25°C gefunden. Die ideale Copolymerisationsgleichung kann für zehn Modelle abgeleitet werden, je nach den Annahmen über Homowachstum, Heterowachstum, Homoabsorption und/oder Heteroabsorption. Am wahrscheinlichsten erscheint nach allen Befunden ein reines oder zumindest stark überwiegendes Homowachstum ($k_{\text{LL}} = k_{\text{DD}}$; $k_{\text{LL}}[\text{P}_{\text{L}}^*] \gg k_{\text{DL}}[\text{P}_{\text{D}}^*]$ und $k_{\text{DD}}[\text{P}_{\text{D}}^*] \gg k_{\text{LD}}[\text{P}_{\text{L}}^*]$) mit einer konstanten Konzentration aktiver Kettenenden in der D- und L-Konfiguration ($[\text{P}_{\text{L}}^*] = \text{const}$; $[\text{P}_{\text{D}}^*] = \text{const}$; $[\text{P}_{\text{L}}^*]/[\text{P}_{\text{D}}^*] \neq 1$). Die Nomenklaturvorschläge auf diesem Gebiet werden diskutiert.

[*] Dr. H. G. Bührer und Prof. Dr. H.-G. Elias
Midland Macromolecular Institute
1910 West St. Andrews Drive
Midland, Mich. 48640 (USA)

Diazoniumgruppen-enthaltende Träger biologisch aktiver Verbindungen

Von J. Exner (Vortr.), M. Křiváková, J. Labský, M. Bleha, O. Wichterle und J. Čoupek^[*]

Durch Suspensionscopolymerisation von hydrophilen Monomeren mit einem Comonomeren, das eine primäre Aminogruppe enthält, entstehen in Gegenwart eines Vernetzungsmittels im inerten Lösungsmittel makroporöse Aerogele mit gut definierter Porengrößenverteilung und mit großer innerer Oberfläche. Diese Eigenschaften erlauben es, die Copolymeren als Träger biologisch aktiver Verbindungen für katalytische Prozesse und für die Affinitätschromatographie zu verwenden. Dabei ist die biologisch aktive Komponente kovalent an der Oberfläche der dicht vernetzten Matrix gebunden.

Dank der physikalischen Eigenschaften des Gels hat der Träger bei minimaler nichtspezifischer Adsorption eine

[*] J. Exner, M. Křiváková, J. Labský, M. Bleha, O. Wichterle und J. Čoupek
Institut für makromolekulare Chemie
der tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Prag 6 (Tschechoslowakei)

hervorragende mechanische Festigkeit und gute Durchflußeigenschaften.

Es wurden die Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Trägerskeletts, den Diazotierungsbedingungen und der Konzentration der Diazoniumgruppen sowie ihrer Reaktivität mit passiven Kupplungskomponenten, Modellaminosäuren und Modellenzymen verfolgt. Gleichzeitig wurde der Einfluß der modifizierenden Reaktionen auf die physikalische Struktur des Gels und der Einfluß der nicht umgesetzten ionischen Gruppen auf die Aktivität des gebundenen Enzyms studiert. Es werden Anwendungsmöglichkeiten dieser makroporösen hydrophilen Träger auf der Basis von Hydroxyalkylmethacrylat diskutiert.

Pflanzliche Strukturpolysaccharide: Bau und Biosynthese

Von W. W. Franke (Vortr.) und W. Herth^[*]

Die charakteristische Morphologie pflanzlicher Zellen und Gewebe wird durch die Zellwand bestimmt, im besonderen durch die Strukturpolysaccharide. Diese sind durch ihre mechanische Festigkeit, ihren hohen Polymerisationsgrad, ihre fibrilläre Überstruktur und ihre chemische Stabilität (speziell auch gegen Alkali) ausgezeichnet.

Arbeiten des letzten Jahrzehnts haben gezeigt, daß außer den typischen Vertretern dieser Gruppe, Cellulose und Chitin, auch andere Polysaccharide solche Funktionen erfüllen können, z. B. β -(1-3)-Glucane, β -(1-3)-Xylane, β -(1-4)-Mannane, sowie Xylo-glucane, Gluco-mannane und Gluco-galaktane. Besonders die Algen liefern hier viele Variationen. In einigen Fällen konnte demonstriert werden, daß die membrangebundene Biosynthese dieser Polymere nicht extrazellulär abläuft, sondern innerhalb intrazellulärer Strukturen, den Zisternen des Golgi-Apparates, und daß das polymere Produkt durch Membranfusionsprozesse in Form einer Exocytose nach außen verlagert wird. Im Zuge einer solchen Sekretion kann auch bereits die Kristallisation intrazellulär erfolgen.

Chemische Analysen zeigen, daß derartige Strukturpolysaccharid-Fibrillen nicht „reine“ Polyglykane sind, sondern einen stabilen, wahrscheinlich kovalent gebundenen Peptidanteil enthalten, mit einem sehr charakteristischen Aminosäuremuster (speziell hoher Anteil von OH-Aminosäuren). Neuerdings wird diesem Peptidanteil eine besondere Bedeutung bei der Steuerung der Synthese der Strukturpolysaccharide zugeschrieben, und es werden die Analogie zur Bildung der tierischen und bakteriellen Peptidoglykane und der alkali-labileren Zellwandsubstanzen betont.

[*] Dr. W. W. Franke und W. Herth
Institut für Biologie II, Zellbiologie, der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9

Kinetische und morphologische Untersuchungen zur radikalischen Pffropfung von Styrol auf Polybutadiene

Von J. P. Fischer^[*]

Die Kinetik der radikalischen Pffropfung von Styrol auf Polybutadiene wird mit Hilfe von Fällungsfractionierung

[*] Dr. J. P. Fischer
Farbwerke Hoechst
6230 Frankfurt 80

gen untersucht. Hierbei ist es möglich, die Abhängigkeit der Art und Menge der gebildeten Pfcopolymeren von der Struktur der Polybutadiene und den Bedingungen der thermischen, initiierten und geregelten Styrolpolymerisation zu beschreiben.

Kinetisch abgeleitete Gleichungen erlauben die Auftrennung der Pfcopfung in die Anteile der Polymer- und der Initiatorradikale. Für verschiedene Initiatoren werden stark unterschiedliche Pfcopfreaktivitäten gemessen. Bei der thermischen Pfcoppolymerisation wird nur ein Beitrag der Polymerradikale gefunden, der insbesondere mit steigendem 1,2-Gehalt des Polybutadiens und steigender Temperatur zunimmt.

Die Länge der Pfcopfäste wird durch die Kinetik der Styrolpolymerisation bestimmt und ist besonders gut durch Regler einstellbar. Die mittlere Zahl der Pfcopfäste je gepfcopftes Polybutadienmolekül wird vom Wert 1 ausgehend mit steigendem Monomerumsatz kinetisch beschreibbar erhöht.

Der Einfluß von Art und Menge des Pfcopcopolymeren auf die Einstellung der Morphologie bei der Pfcoppolymerisation von Styrol auf Polybutadien wird durch Versuche mit Pfcopcopolymerzusätzen unabhängig von den sonst gekoppelten Einflüssen wie z. B. der Viskosität der Polystyrol-Matrix erfaßt. Innerhalb bestimmter Molekulargewichtsgrenzen ist die Emulgatorgüte der Pfcopfastlänge proportional. Infolgedessen erweist sich die Pfcopfausbeute (% aufgepfcopftes Styrol bezogen auf Gesamt-Polystyrol) als gutes Kombinationsmaß zur Beschreibung der Wirkung von Pfcopcopolymeren auf die Dispersität des betrachteten Mehrphasensystems.

Eine Methode zur Untersuchung spannungsinduzierter Umlagerungsvorgänge in Polymeren: Kristallumwandlung II nach I von Poly-1-buten durch mechanische Spannungen

Von G. Goldbach^[*]

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der tetragonalen Modifikation II in die hexagonale Kristallform I von Poly-1-buten kann durch mechanische Spannungen beträchtlich erhöht werden. Untersuchungen der spannungsinduzierten Kristallumwandlung II nach I in einem großen Temperaturbereich ergaben, daß eine merkliche Umwandlung erst mit dem Erreichen der Streckspannung (einachsige Zugversuche) einsetzt. Da die Streckspannung im wesentlichen die Festigkeit des Materials gegen Schub bedeutet, könnte man annehmen, daß auch die Modifikationsumwandlung II nach I nicht zug-, sondern schubspannungsinduziert ist. Durch Messungen im mehrachsigen Spannungsfeld wurde geprüft, welche SpannungsKomponente für die Umwandlung wesentlich ist.

Als Versuchsanordnung wurde eine unter Zugspannung stehende Folie mit Loch (Modifikation II) gewählt, aus deren Geometrie die Verteilung der maximalen Schub- und Hauptspannungen elastizitäts-theoretisch berechenbar ist. Entlang definierter Linien am Rande des Loches mit bekannten maximalen Schub- und Hauptspannungen wurde IR-spektroskopisch der Umwandlungsgrad von II nach I gemessen. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, daß die Kristallumwandlung nicht schub-, sondern zugspannungsinduziert ist.

[*] Dr. G. Goldbach
Chemische Werke Hüls
4370 Marl

Basierend auf diesen Resultaten wird in Kombination mit kinetischen Messungen der Kristallumwandlung ein Mechanismus für die Umwandlung II nach I unter der Wirkung von Spannungen diskutiert.

Polymere Reagentien

Von M. L. Hallensleben^[*]

Die Anwendung polymerer statt niedermolekularer Reagentien in der präparativen organischen Chemie bietet einige wesentliche Vorteile: Lineare polymere Reagentien lassen sich nach einer Umsetzung aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes in gewissen Lösungsmitteln leicht vom Produkt abtrennen; vernetzte polymere Reagentien vereinfachen die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wesentlich^[1,2]. Bei Anwendung in einer Säule wird in vielen Fällen die Ausbeute beträchtlich gesteigert, da das Substrat in der Säule stets einem großen Konzentrationsgradienten der Reagentien folgt.

Untersucht wurden einige polymere Reagentien, die die wesentlichen Voraussetzungen für die ökonomische Anwendung solcher Verbindungen bieten: Umsetzungen an ihnen sollen polymeranalog verlaufen, damit nicht etwa durch Kettenabbau die oben geschilderten Vorteile z. T. verloren gehen, und um insbesondere auch bei Gelen die Laufeigenschaften in einer Säule nicht zu verändern; polymere Reagentien müssen regenerierbar sein, da ihre Synthese in der Regel aufwendiger ist als die der niedermolekularen Analoga.

Diese Voraussetzungen sind erfüllt bei Poly-*p*-styryljodidchlorid^[3,4] und Poly-*p*-jodosostyroidiacetat^[4,5], mit denen Chlorierungen^[6] bzw. Oxidationen und Acetylierungen^[7] durchgeführt werden können. Untersucht wurde ferner die Verwendung von Poly-*p*-vinylbenzoylchlorid sowie Poly-4-vinylpyridinium-tetrahydridoborat als polymere Reagentien. Unter den oben genannten Gesichtspunkten lassen sich von den polymeren Metallierungsmitteln nur solche mit komplex gebundenem Metall anwenden und regenerieren.

[*] Dr. M. L. Hallensleben
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] W. Heitz u. R. Michels, Makromol. Chem. 148, 9 (1971).

[2] W. Heitz u. R. Michels, Angew. Chem. 84, 296 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 298 (1972).

[3] M. Okawara u. K. Mizuta, J. Chem. Soc. Jap. 64, 232 (1961).

[4] M. L. Hallensleben, Angew. Makromol. Chem. 27, 223 (1972).

[5] M. Okawara, Y. Kurusu u. E. Imoto, J. Chem. Soc. Jap. 65, 1647 (1962).

[6] B. S. Garvey, L. F. Halley u. C. F. H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1827 (1937).

[7] R. Criegee u. H. Beucker, Liebigs Ann. Chem. 541, 218 (1939).

Anwendung der Polymerisationskinetik zur Untersuchung homogen-katalytischer Vorgänge

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé^[*]

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff an löslichen Übergangsmetall-Zentren ist ein Thema von aktuellem Interesse. Einerseits sollen niedermolekulare Modells-substanzen zum Verständnis der Vorgänge an den Atmungs-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)