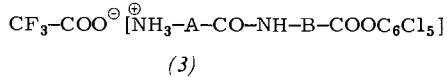
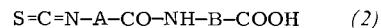
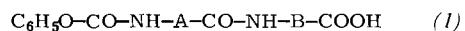


zu Copolyamiden mit alternierender Sequenz polykondensieren. Bei (1) und (2) sind jedoch Temperaturen von 180–250°C notwendig, so daß hier die besten Ergebnisse durch Kondensation in der Schmelze erzielt werden.



A, B = zweibindiger aliphatischer oder aromatischer Rest

Bei Copolyamiden der *p*-Aminobenzoësäure und aliphatischer Aminocarbonsäuren läßt sich die Sequenz anhand von ^1H -NMR-Spektren, und zwar an den Signalen der aliphatischen Protonen, überprüfen. Bei rein aliphatischen Copolyamiden reicht das Auflösungsvermögen der ^1H -NMR-Spektren nicht mehr aus, doch können über die Carbonyl-C-Signale der ^{13}C -NMR-Spektren homologe und alternierende Sequenzen unterschieden werden. Diese Sequenzanalysen zeigten, daß Ummadierungsreaktionen die alternierenden Sequenzen bei Kondensationstemperaturen $> +200^\circ\text{C}$ stören.

Strukturuntersuchungen an Fibrinogen in Lösung

Von K. Lederer (Vortr.), R. Hammel und J. Schurz^[*]

Wir untersuchten Lösungen von Fibrinogen ($c=3-20\text{ g/l}$) durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) und Viskositätsmessung. Die RKWS zeigte bei sehr kleinen Winkeln eine starke Abhängigkeit von der Probenpräparation – bei sehr geringer Konzentrationsabhängigkeit der auf die Einheit der Konzentration bezogenen Daten. Diese auf Aggregate zurückzuführenden Störungen konnten durch Filtration der Lösungen weitgehend ausgeschaltet werden. Die RKWS an den filtrierten Lösungen ergab einen Streumassenradius $R = 122\text{ \AA}$, ein Molekulargewicht $M = 335\,000 \pm 25\,000$ und einen Querschnittsstreumassenradius $R_q = 24\text{ \AA}$, woraus bei Annahme einer stäbchenförmigen Gestalt die Länge des Fibrinogenmoleküls $L = 430\text{ \AA}$ gefolgert werden kann. Dagegen ergaben die Viskositätsmessungen bei Scherfallen $q = 10^4 - 5 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ eine recht geringe Strukturviskosität, die bei Voraussetzung des aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen bekannten Wertes der Rotationsdiffusionskonstanten $D_{\text{rot}} = 40\,000\text{ s}^{-1}$ auf ein Achsenverhältnis $p \leq 5$ schließen läßt.

Diese Ergebnisse und ältere Ergebnisse anderer Autoren lassen sich mit den berechneten Eigenschaften von Fibrinogenmodellen vergleichen. Die beste Übereinstimmung aller Daten scheint bei Annahme einer wurstförmigen Gestalt des Fibrinogenmoleküls mit der Länge $L = 450\text{ \AA}$ und der Dicke $2R = 90\text{ \AA}$ gegeben, wie sie Bachmann, Schmitt, Hammel und Lederer^[1] aufgrund elektronenmikroskopischer Aufnahmen an Präparaten vorschlagen, die mit der Sprühgefrierätzungsmethode hergestellt worden waren. Das große Volumen dieses Modells ($V = 3 \cdot 10^6\text{ \AA}^3$) ergibt die für Proteine ungewöhnlich hohe Hydratation von ca. 5 g H₂O/g Fibrinogen. Es ist nicht auszuschließen, daß die stark gequollene Struktur des Fibrinogens eine beträchtliche Flexibilität aufweist.

[*] Doz. Dr. K. Lederer, Dr. R. Hammel und Prof. Dr. J. Schurz
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

[1] L. Bachmann, W. W. Schmitt-Fumian, R. Hammel u. K. Lederer, noch unveröffentlicht.

Matrizenpolymerisation von Methylmethacrylat

Von T. Miyamoto (Vortr.), S. Tomoshige und H. Inagaki^[*]

Vor kurzem haben wir festgestellt, daß die stereospezifische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) unter speziellen Bedingungen u. a. einen Stereokomplex ergibt. Er besteht aus einem Gemisch aus iso- und syndiotaktischem Polymethylmethacrylat (PMMA) und ist in der aceton-unlöslichen Fraktion enthalten.

Diese Arbeit behandelt spezifische Aspekte von PMMA, das mit n-Butylmagnesiumchlorid in Toluol bei -50°C hergestellt wurde. Wir haben eine neue präparative Technik entwickelt, um die Stereokomplexe in die Komponenten aufzutrennen. Das Prinzip dieser Technik besteht in der konkurrierenden Adsorption zweier verschiedener taktischer PMMA in Lösung an die Oberfläche eines Adsorptionsmittels wie Kieselgel (Lösungsmittel: Chloroform).

Mit unserer Technik ist es gelungen, die aceton-unlöslichen Fraktionen der Produkte, die durch Polymerisation in Abwesenheit von vorgebildetem PMMA (Blank-Polymerisation) erhalten wurden, in die isotaktische und syndiotaktische Komponente in präparativem Maßstabe aufzutrennen. Der Anteil isotaktischer Triaden in der isotaktischen Komponente war bemerkenswert hoch (etwa 85%), während der Anteil syndiotaktischer Triaden in der syndiotaktischen Komponente etwa 60–70% betrug. Das Molekulargewicht der syndiotaktischen Komponente war beträchtlich niedriger als dasjenige der isotaktischen Komponente. Ferner wurde eine Beziehung zwischen der sterischen Struktur der gesamten Polymerivate und dem Monomer-Umsatz festgestellt, und zwar entstanden bei niedrigeren Umsätzen (10%) überwiegend hoch-isotaktische Produkte, während die Isotaktizität mit steigendem Umsatz bis zu einem konstanten Wert abnahm. Aus dem Verhalten der aceton-löslichen Fraktionen bei der Dünnenschicht-Chromatographie ging hervor, daß sie ataktisch waren.

Die Polymerivate, die in Gegenwart von vorgebildetem isotaktischem PMMA (Matrizenpolymerisation) erhalten wurden, sind im scharfen Gegensatz zu den durch Blank-Polymerisation gewonnenen Produkten besonders dann überwiegend syndiotaktisch, wenn das Mengenverhältnis von entstandenem und zugegebenem Polymerem niedriger als etwa 2 ist. Die Molekulargewichte von entstandenem und zugegebenem Polymerem scheinen miteinander in keiner spezifischen Beziehung zu stehen.

[*] Dr. T. Miyamoto, Dipl.-Chem. S. Tomoshige und Prof. Dr. H. Inagaki
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto-fu 611 (Japan)

Synthese von Makromolekülen mit definierten Eigenschaften durch enzymatische Polykondensation

Von B. Pfannemüller^[*]

Die Kinetik der durch Phosphorylase katalysierten Polykondensation von Glucose-1-phosphat zu α -(1 → 4)-Glucan (Amylose) mit Maltotetraose und höheren Oligomeren als Starter ist analog der Kinetik der anionischen Polymerisation mit Butyllithium. Dem Starter bei der phosphorolytischen Synthese entspricht der Initiator bei der anionischen Polymerisation. Bei der enzymatischen Polykondensation ist jedoch das Monomere, bei der anionischen Polymerisation die wachsende Kette aktiviert.

[*] Dr. B. Pfannemüller
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Wie bei der anionischen Polymerisation ergibt sich für das lineare Syntheseprodukt: 1. Regulierung des Polymerisationsgrades durch die Starterkonzentration und den Umsatz ($DP = 4 - \text{ca. } 30000$), 2. hohe Einheitlichkeit ($P_w/P_n = 1.001 - 1.01$)^[1]. Darüber hinaus ist das enzymatisch synthetisierte Produkt: 3. stereoreguliert und kann eine Helixstruktur ausbilden^[2], 4. besitzt es funktionelle Gruppen und lässt sich in wässrigem Medium und – als Derivate – in organischen Lösungsmitteln untersuchen.

Wie bei der anionischen Polymerisation können auch durch phosphorolytische Polykondensation Blockpolymere vom Typ ABA erhalten werden.

Eine anionische Polymerisation von Makromolekülen mit mehr als zwei *lebenden* Enden gelang erst vor kurzem^[3]; Sternpolymere wurden bisher meist nach der Abbruchmethode synthetisiert. Durch die enzymatische Synthese sind Polymere mit zahlreichen wachsenden Ketten leicht zugänglich.

Lebende Kammpolymere lassen sich durch chemische Kupplung der Starter an Seitengruppen einer vorgegebenen linearen Kette herstellen. Dabei werden als Kupplungsglied glykosidische Bindungen, alkalilabile Esterbindungen und säurelabile Hydrazonbindungen untersucht. Als Trägermoleküle werden Polysaccharide und Polyacrylamid verwendet. Entsprechende Versuche werden auch mit Cyclodextrin und mehrfunktionellen Benzol-Derivaten durchgeführt.

Bei Verwendung von Glykogen und Amylopektin erhält man Sternpolymere mit 15–20 bzw. 10000 Ketten pro Molekül. Die Bestimmung der Zahl und Länge der Ketten wirft neuartige Probleme der Charakterisierung auf.

Amylose zeigt in wässriger Lösung die Tendenz zur Assoziation, die eine ungewöhnliche Kettenlängenabhängigkeit besitzt. Diese Eigenschaft scheint bei manchen Verzweigungsprodukten noch stärker hervorzutreten. Es ist bekannt, daß die linearen Amylosemoleküle fähig sind, eine helikale Überstruktur auszubilden. Durch Messung der ORD- und CD-Spektren wird nachgewiesen, daß selbst in hochverzweigten Produkten die Fähigkeit zur Helixbildung erhalten bleibt.

Die bei den linearen Amylose-Jod-Komplexen im Elektronenmikroskop nachweisbare Fibrillenbildung ermöglicht eine direkte Abbildung der sternförmigen Struktur.

- [1] B. Pfannemüller u. W. Burchard, Makromol. Chem. 121, 1 (1969).
- [2] B. Pfannemüller, H. Mayerhöfer u. R. C. Schulz, Biopolymers 10, 243 (1971).
- [3] H. Eschwey, M. L. Hallensleben u. W. Burchard, Makromol. Chem. 173, 235 (1973).

Struktur und Eigenschaften von pharmakologisch aktiven Polymeren

Von J. Bartulin, H. G. Batz, G. Franzmann, V. Hofmann, M. Przybylski, H. Ringsdorf (Vortr.) und H. Ritter^[*]

Pharmakologisch aktive makromolekulare Verbindungen, denen man aus theoretischen sowie praktischen Erwägungen noch immer skeptisch gegenübersteht, finden in den letzten Jahren wegen ihrer polymerspezifischen Eigenschaften steigendes Interesse^[1].

[*] Prof. Dr. J. Bartulin
Department of Polymer Science
Universität Concepcion (Chile)

Universität Mainz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

Bei niedermolekularen Pharmaka führt eine Variation ihrer Struktur in den meisten Fällen zu einem Verlust von spezifischen Wirksamkeiten. Demgegenüber werden entscheidende Eigenschaften makromolekularer Pharmaka durch ihre Polymerstruktur bedingt, die z.B. durch Comonomere, polymer-analoge Umsetzungen und Vernetzungen relativ leicht beeinflußt werden kann. Ein neues Modell für pharmakologisch aktive Polymere berücksichtigt z.B. Variationsmöglichkeiten der Löslichkeit und Toxizität, der Abspaltbarkeit der Wirkgruppen (Pharmakokinetik, Depoteffekte) sowie der Körperverteilung^[2] der Polymeren. In diesem Zusammenhang soll über die Synthese^[3] und erste Untersuchungen zur Wirksamkeit von makromolekularen Pharmaka berichtet werden.

[1] K. P. Khomyakov, A. D. Virnik u. Z. A. Rogovin, Russ. Chem. Rev. 33, 462 (1964); W. Kabaiwanow u. M. Georgiewa, Plaste Kaut. 19, 886 (1972).

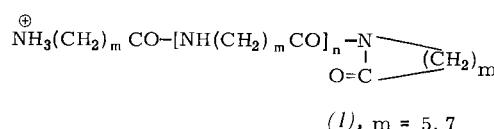
[2] V. Hofmann, Diplomarbeit, Universität Mainz 1973; H. G. Batz, V. Hofmann u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 169, 323 (1973).

[3] G. Franzmann, Diplomarbeit, Universität Mainz 1972; H. G. Batz, G. Franzmann u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 172, 27 (1973).

Der Mechanismus der kationischen Polymerisation von Lactamen

Von M. Rothe (Vortr.), G. Bertalan und J. Mazánek^[*]

Es wurden die Kinetik und der Mechanismus der kationischen Polymerisation von ϵ -Caprolactam und 8-Octanlactam mit wasserfreien starken Säuren untersucht. Bei der Initiierung entsteht das Salz des ω -Aminoacyl-lactams (1), $n=0$, an dessen Ammonium-Endgruppe das Kettenwachstum durch Ummidierung mit monomerem Lactam oder mit Acyllactam-Endgruppen stattfindet. Dabei entstehen Polyamide mit N-terminalen Ammoniumgruppen und C-terminalen *N*-acylierten Lactamringen (1).



Oberhalb 200 °C treten zunehmend Folgereaktionen an beiden Endgruppen auf, die den Polymerisationsmechanismus und die Kinetik wesentlich verändern. N-terminal bilden sich dann Amidingruppen, innenständig Acylamidingeruppen; das abgespaltene Wasser hydrolysiert die Acyllactam- und Acylamidingeruppen zu Carboxygruppen.

Die funktionellen Gruppen wurden durch potentiometrische Titration nebeneinander bestimmt, Acyllactamgruppen nach hydrolytischer Überführung in Carboxygruppen, Amidinreste nach selektiver Acylierung der Aminogruppen. Die Konzentration der Gruppen hängt von den Polymerisationsbedingungen ab; Amidin- und Carboxygruppen treten schon anfangs in erheblichem Ausmaß auf.

Amidin gruppen initiieren die Lactampolymerisation sehr viel schlechter als Aminogruppen; mit Carboxygruppen reagieren sie dagegen bekanntlich sehr schnell. So kommt es zur Überlagerung der ursprünglichen Wachstumsreaktion mit Umsetzungen von Carboxygruppen mit Ammonium-, Amidinium- und Lactamgruppen.

Die kinetischen Kurven mit ihren charakteristischen Wendepunkten lassen sich durch Beteiligung der Nebenreaktionen erklären.

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dr. G. Bertalan und Dr. J. Mazánek
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Saarstraße