

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 Concepción (Chile)
Dr. H. G. Batz, Dipl.-Chem. G. Franzmann, Dipl.-Chem. V. Hofmann,
Dipl.-Chem. M. Przybylski, Prof. Dr. H. Ringsdorf und
Dipl.-Chem. H. Ritter
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).

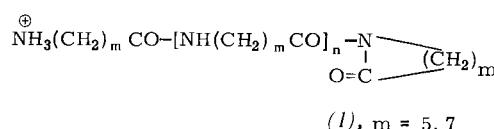
[2] V. Hofmann, Diplomarbeit, Universität Mainz 1973; H. G. Batz, V. Hofmann u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 169, 323 (1973).

[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 ansangs 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