

50X1-HUM

Page Denied

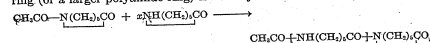
Next 1 Page(s) In Document Denied

STAT

Grafting of Polycaprolactam on a Polymethacrylate-Type Backbone

O. WICHTERLE and V. GREGOR, *Technical University, Prague, Czechoslovakia*

Recently there was found in our laboratory a new method of low-temperature polymerization of lactam based on the simultaneous catalytic action of the base and imide, e.g., of sodium caprolactam and acetyl caprolactam.¹ We assume that during this polymerization the acyl group of the caprolactam remains on the one end of the chain while on its other end the lactam ring (or a larger polyamide ring) is held by an imide bond:



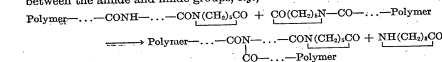
The properties of polymers thus prepared indicated that their structure differs from that of the normal polycaprolactam chain. In order to elucidate the nature of these deviations, some grafted polymers were also investigated. These can be obtained if the imide component of this catalytic process is made part of another polymer chain.

In order to introduce an active imide unit into the elementary polymer chain, *N*-methacryloyl- ϵ -caprolactam (MACL) was prepared by reacting methacryloyl chloride with ϵ -caprolactam. This compound could not be polymerized alone. However, its copolymers with styrene up to the maximum molar ratio about 0.4:0.6 were prepared without difficulty.

Polymer imides prepared in this way catalyze the polymerization of caprolactam under similar conditions as simple *N*-acyl caprolactams. The resulting grafted copolymers have a characteristic three-dimensional structure. This shows that branching of side chains takes place in the course of grafting and crosslinks are formed between the original backbone chains.

It became clear that the investigation of this crosslinking reaction, which becomes evident even in the starting period of the grafting reaction proper by a steep rise in viscosity and ultimately by gel formation, offers a very sensitive method for the investigation of branching of polyamide chains even if this branching interferes very little with the growth of the normal linear polyamide chain.

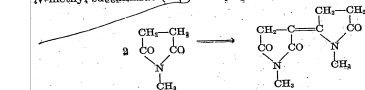
It can be assumed that gel formation during grafting is due not only to an intermolecular association of polyamide chains and to the great difference in the nature of the styrene and polyamide chains. These gels do not dissolve even in cresol, which is a good solvent for both components. Nor can it be assumed that crosslinks are formed only by a transamidation reaction between the amide and imide groups, e.g.,



since the gels are very resistant toward hydrolytic or aminolytic agents. Imide bonds, on the contrary, are easily split by them. This can be shown by model experiments. Thus acetyl caprolactam is instantaneously aminolyzed by aliphatic amines even at normal temperature. Aminolysis also takes place under very mild conditions with the initial MACL copolymer.

The gels are changed to soluble products only by very brutal hydrolysis, e.g., by heating the gel (swelled to many times its original volume) with 80% sulfuric acid for many days. Normal amide bonds are also hydrolyzed under these conditions. Thus it can be assumed, that the crosslinking reaction forms bonds whose strength is at least of the same order as that of amide bonds.

The condensation of two imide groups analogous to the synthesis of acetoacetic ester appears as the most likely explanation. A simple model of this reaction was realized by Plešák,² who condensed *N*-methyl succinimide (or *N*-methyl glutarimide) by alkaline agents:



If an analogous reaction also takes place during the grafting of caprolactam on our imide copolymers, it may be expected that this bimolecular reaction between polymer chains will practically stop when the gel has been formed, since after the gel point a collision of two imide groups can take place only if these groups, forming the terminal ends of the grafted polyamide chains, meet one another during the growing process. On the other hand, the grafting reaction, which as the reaction of a very small molecule with an macromolecule is not diffusion-controlled, can continue at the same rate even after the gel formation takes place. The dissolution of the gel during the hydrolysis by 80% sulfuric acid is easier, the higher the content of grafted lactam. This is in agreement with the assumption that by further grafting of caprolactam on the gel not many further crosslinks are formed and only the polyamide chains are extended.

MONOMERS

Methacryloyl Chloride was prepared according to the general method as described by Brown³ by distilling anhydrous methacrylic acid (1 mole) with benzoyl chloride (1 mole). For further use the redistilled product was sufficient.

Methacryl Anhydride was prepared from the acid chloride and from the potassium salt according to Berlin and Makarov.⁴

N-Methacryloyl Caprolactam (MACL) was made directly from methacryloyl chloride and also from methacryl anhydride.

(a) 22.6 g. caprolactam (0.2 mole) were refluxed with 10.4 g. (0.1 mole) methacryloyl chloride dissolved in petroleum ether (b.p. 35–60°C.). After 10 hr. crystals of caprolactam hydrochloride (14.5 g., 0.096 mole) so formed were filtered off under suction. The filtrate was mixed with 150 ml. of water and enough petroleum ether (ca. 150 ml.) to reduce the number of coexisting phases from three to two. The petroleum ether phase was then separated and dried with anhydrous sodium sulfate. After distilling off the petroleum ether, the raw unsaturated imide (11.6 g.) was distilled under reduced pressure. The main fraction (8.9 g., 0.019 mole) distilled within

71372 Jour Polymer Science 3: 8 on 10 QA-8A Copy 20 27X 38½ ems Lásimich-30 6-2-1958 S. & D. Just. Tabular with Markoffs

Paper No. N20

Galley 3

130–141°C./13 mm. For the analysis and copolymerization experiments the product was twice redistilled to remove impurities due to the decomposition of higher fractions at the end of the distillation. The final product boiled at 136–137°C./12 mm.; $n_D^{20} = 1.4966$.

ANALYSIS: Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, C 66.27, H 8.34, N 7.73. Found, C 66.36, H 8.53, N 7.22.

(b) A mixture of 42.8 g. methacrylic anhydride (0.278 mole), 17.1 g. caprolactam (0.151 mole), 30 ml. of petroleum ether, and 0.7 g. CuCl was heated for 8 hr. at 100°C. in a water bath. After boiling off the petroleum ether, the first fraction, containing most of the methacrylic acid formed during the reaction, was distilled off under reduced pressure (21.5 g., 70–121°C./11 mm.).

The main fraction containing the unsaturated imide (20.1 g.) came over within 128–140°C./11 mm. Redistillation of this fraction yielded an analytically pure product boiling at 132–134°C./11 mm.

ϵ -Caprolactam was obtained from the commercial product by crystallization from benzene, double recrystallization from acetone, and by drying the ground product in a stream of dry air for several days at 2 mm. pressure. Sodium caprolactam was used as catalyst for the polyaddition of caprolactam to imide groups. This salt was prepared by evaporating methanol under reduced pressure from a 1 M solution of caprolactam and 1 N sodium methanolate in methanol. The last traces of methanol were removed by heating the salt for 5 minutes to 140–150°C. under 13 mm. pressure.

COPOLYMERIZATION OF MACL WITH STYRENE

Reactivity ratios for the copolymer system MACL-styrene were obtained by the intersection method.⁵

Copolymerizations were run in bulk using azobisisobutyronitrile as catalyst (0.5–1.0 weight-% of monomer mixture). The data are presented in Table I, and a plot of r_1 and r_2 is shown in Figure 1. It can be seen that the styrene parameter is approximately 1.0, while the MACL parameter is zero. The reason for the inability of MACL to polymerize independently is most probably due to the strong positive charge of the double bond and to steric hindrance.

TABLE I
Data for Determination of Reactivity Ratios

Run No.	Monomer charge in mole fractions		Conversion, %	N content of copolymer, %	Copolymer composition in mole fractions	
	MACL	Styrene			MACL	Styrene
1	0.756	0.244	9.37	2.53	0.219	0.781
2	0.756	0.244	11.31	3.54	0.327	0.672
3	0.756	0.244	12.90	4.12	0.395	0.605
4	0.103	0.897	69.6	1.24	0.099	0.901
5	0.306	0.694	65.3	2.75	0.241	0.759

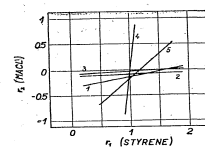


Fig. 1. Monomer reactivity ratio: r_1 , styrene; r_2 , MACL.

For the preparation of copolymers it was necessary to heat the monomers mixture with approximately 1% azobisisobutyronitrile at 70–80°C. for several days. The non-polymerized fraction, whose amount was substantial especially with the mixture rich in imide (since the parameter of the latter is zero), was removed by repeatedly dissolving the mixture in benzene and precipitating by surplus methanol.

GRAFTING OF CAPROLACTAM ON COPOLYMER

In order to intercept the initial stage of polymerization which precedes the formation of the three-dimensional gel, the grafting was carried out in solution and under relatively mild conditions at which the reaction rate was sufficiently slow.

A copolymer containing MACL and styrene in the molar ratio of 0.27:0.73 was used as the starting backbone material. Its molecular weight was found by the light scattering method to be 1.5×10^5 . The weight ratio of copolymer to lactam was 1:1. The solutions were prepared in a dry box in the following way: Sodium caprolactam was dissolved in molten lactam and the melt added to the solution of the copolymer in toluene. Toluene was then added to prepare a 5% solution of the copolymer. The solution was then placed into an Ostwald-type viscometer, care being taken to prevent penetration of humidity into the apparatus, which was then kept in a thermostat at 95°C. The rate at which the temperature of the viscometer content approached the temperature of the thermostat bath was such that the reaction could be assumed to start after 65 sec. from the insertion of the viscometer into the bath (if we further assume that the reaction velocity is doubled for every 10° increase in temperature). Figure 2 shows the increase in specific viscosity under these conditions.

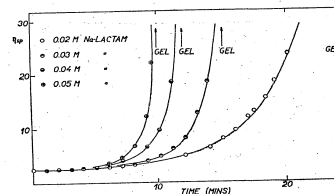


Fig. 2. Specific viscosity vs. time. Toluene solution of 5% copolymer MACL:ST = 0.27:0.73, molecular weight 150,000, 5% caprolactam. Na-caprolactam concentration as indicated. Temperature 95°.

In contrast to the initial copolymer, the grafted polymer cannot be precipitated from its solution in toluene by methanol. In order to analyze parallel samples, these were precipitated with approximately a twenty-fold amount of ether. With insoluble gels the sample was first treated with methanol which swelled it to a voluminous, almost fluid gel. It was then transformed by ether to a state at which it could be filtered. The process of caprolactam addition to the copolymer was followed in these samples by determination of nitrogen by the Kjeldahl method. The applicability of this method for the exact determination of nitrogen in caprolactam polymers was checked previously.⁶ Comparison of results with nitrogen determinations by the Dumas method showed that this method is reliable also for the determination of nitrogen in the starting backbone material.

Figure 3 shows the rising nitrogen content, and it can be seen that the grafting rate remains essentially unchanged even in the region of gel formation. It decreases only when the added lactam is exhausted.

STAT

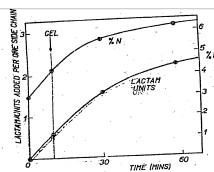


Fig. 3. Nitrogen content and number of caprolactam units added per 1 side chain respectively vs. time. 5% copolymer, 5% caprolactam, 0.05 M Na caprolactam in toluene. Temperature 95°.

DISCUSSION

It is assumed that crosslinking is due to a bimolecular reaction between the two imide groups whose concentration remains practically constant at low conversions. This is equivalent to stating that the decrease in molar concentration of the macromolecules, $[P]$, is also approximately constant:

$$d[P]/dt = k$$

Since the weight increase of the polymer in this initial period is very small (at the gel point to approximately 6 styrene and 2 MACL units, only 1 lactam unit is added), the rise in molecular weight can be ascribed practically only to the interlinking of the macromolecules. The increase of molecular weight due to grafting of caprolactam units can be neglected in comparison with this increase. Thus, the practically constant weight concentration of the polymer c is inversely proportional to its molar concentration. If we further assume that the specific viscosity is proportional to the molecular weight at constant weight concentration of the polymer, and therefore inversely proportional to its molar concentration, we obtain:

$$[P] = K/\eta_{sp}$$

$$\frac{1}{\eta_{sp}} = \frac{1}{(\eta_{sp})_0} + \frac{k}{K} t$$

Figure 4 shows $1/\eta_{sp}$ plotted against time. At the start of the experiment a considerable deviation from linearity can be seen, but the main part of the curve shows a linear course. This deviation from linearity is not surprising, if one considers the highly liberal assumptions made. Especially vulnerable may be the assumption of the simple viscosity relation remaining valid during the experiment. Although the structural change in the chain is relatively small, amide bonds are introduced by this change which, by formation of hydrogen bonds, can substantially change the affinity of the polymer to the solvent and thus affect the coiling of its chains. This can be found, e.g., during aminolysis of an initial copolymer by benzyl amine, when N -lactamoyl groups are substituted by benzyl amino groups. It is possible that this effect may cause the initial lag seen in Figure 4.

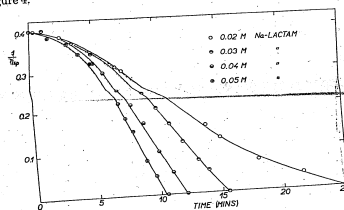


Fig. 4. Reciprocal specific viscosity vs. time.

Nevertheless, the relationship presented here can give us at least a semi-quantitative view of the crosslinking reaction and of the ratio of its rate to that of the grafting. Thus, for the reaction catalyzed by 0.05 M sodium lactam we see from Figure 3 that the rate of caprolactam consumption by the grafting reaction is in the period preceding the gel point 5.4×10^{-3} mole $l^{-1} \text{ min}^{-1}$ at the average. The slope of the reciprocal specific viscosity vs. time for the same experiment is $k/K = 0.06 \text{ min}^{-1}$ (from Fig. 5). If we insert for $K = (\eta_{sp})_0 n/M_0$, the molecular weight of the initial copolymer (1.5×10^4), its concentration $c = 50 \text{ g./l.}$, and $(\eta_{sp})_0 = 2.5$, we obtain for k a value of $5 \times 10^{-3} \text{ mole } l^{-1} \text{ min}^{-1}$. For this case we have about one crosslinking reaction per every one hundred lactam units grafted on the polymer.

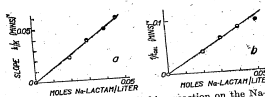


Fig. 5. Dependence of the rate of crosslinking reaction on the Na-caprolactam concentration represented by the plot (a) of the increase of the slope k/K , and (b) of the reciprocal gel point.

The rates of both the grafting and the crosslinking reactions are proportional to the sodium lactam concentration, as expected. Figures 5a and 5b show the relationship of the slope k/K and of the reciprocal value of the gel point to the base concentration. In the moment of the gel formation the polymers had approximately the same content of nitrogen independently to the reaction rate. This shows that the increase in the rate of the crosslinking reaction is parallel to that of the grafting reaction.

References

1. J. Šebenda and J. Králíček, *Chem. Listy*, **62**, (1958); *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **23**, (1958).
2. J. Vlach, *Résumés des Communications XVI Congrès IUPAC Paris, Tome II*, 164 (1957).
3. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1235 (1938).
4. A. A. Berlin and T. A. Makarova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **21**, 1271 (1951).
5. F. B. Mayo and C. Walling, *Chem. Rev.*, **46**, 191 (1950).
6. P. Cefelin and E. Šittler, *Chem. Listy*, **51**, 1320 (1957); *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **22**, (1956).

Synopsis

Recently it has been found in our laboratories that ϵ -caprolactam can be very readily polymerized by alkaline catalysts even at room temperature provided diacylamines, such as N -acetyl caprolactam, are present. As part of the investigation of the mechanism of this reaction, we have prepared polymers of N -methacryloyl caprolactam containing the active secondary imide groupings attached to a polymethacrylate-type chain. Methacryloyl caprolactam itself will not, for obvious steric reasons, undergo polymerization, but its copolymers may readily be obtained; thus it will form a copolymer with styrene with the parameters $r_1 = 1$, $r_2 = 0$. When this copolymer is allowed to react with caprolactam in the presence of alkaline catalysts, the monomer will enter at the sites of imide groupings. Simultaneously with the addition of the lactam to the copolymer, crosslinking of the polymer takes place which causes the formation of insoluble gels at the very beginning of the grafting. It is assumed that crosslinking is due to a reaction of the Claisen condensation type between two diacyl imide groups. This is supported by the fact that the relationship of the reciprocal specific viscosity and time is approximately linear in solution polymerization. The grafting of lactam which is not controlled by diffusion continues at an undiminished rate even after the gel formation. The rates of grafting and crosslinking are proportional to the concentration of sodium caprolactam added.

Synthese eines gegenüber Nickel selektiven Ionenauschers

† STAMBERG, J. SEIDL, und J. RAHM, *Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke, Pardubice, Tschechoslowakei*

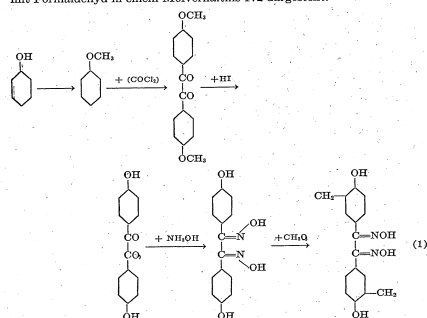
EINLEITUNG

Wir haben die Synthese eines selektiven Ionenauschers studiert mit 1,2-Dioxygruppe als aktive Gruppe, deren spezifische Wirkung gegenüber Nickel bekannt ist. Mit demselben Problem hat sich Kljatschko¹ befasst, welcher die Synthese des Harzes durch Eintragen des Dimethylglyoxims (DMG) in das Reaktionsgemisch bei der Kondensation eines Sulfo-Resorcin-Kationenauschers kurzgefasst beschrieben hat. In seiner Arbeit wird nicht die Bindung von DMG in dem Harz diskutiert, es ist dabei jedoch nur ein physikalisches Anhalten im Harzgerüst zu erwarten. Für seinen Ionenaustauscher gibt Kljatschko einen in weitem $\text{Na}^+:\text{Ni}^{++}$ -Konzentrationsbereich idealen Selektivitätscharakter an. (Siehe Abb. 4.)

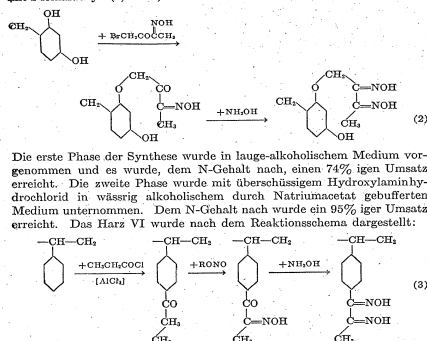
In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht Kljatschko's Resultate einer näheren Untersuchung unterzuziehen und nebenbei die Darstellungsmöglichkeiten der Produkte, welche die in das Harzgerüst chemisch eingebaute Dioxygruppe enthalten, untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Synthese der Harze I, II, III wurde das von Kljatschko schon früher¹ beschriebene Verfahren zur Darstellung des Sulfo-Resorcin-Kationenauschers herangezogen. Im Falle des Harzes II wurde es nicht mehr umändert, wogegen im Falle des Harzes I 0,1 Mol DMG per 1 Mol Resorcin, und im Falle des Harzes III das Komplex Ni-DMG in demselben Verhältnis dem Reaktionsgemisch zugefügt wurde. Das Harz IV wurde durch die Kondensation von *p,p'*-Dioxybenzoldioxim (siehe das Reaktionsschema) mit Formaldehyd in einem Molverhältnis 1:2 dargestellt.



Zur Darstellung des Harzes V wurde das Kondensat von Resorcin (1 Mol) mit Formaldehyd (1,2 Mol) benötigt.



Die erste Phase der Synthese wurde in lauge-alkoholischem Medium vorgenommen und es wurde, dem N-Gehalt nach, einen 74% igen Umsatz erreicht. Die zweite Phase wurde mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in wässrig alkalischem durch Natriumacetat gebufferten Medium unternommen. Dem N-Gehalt nach wurde ein 95% iger Umsatz erreicht. Das Harz VI wurde nach dem Reaktionsschema dargestellt:

Ursprünglich ging man vom Polystyrol von einem Molekulargewicht von 150.000 aus. In der ersten Phase der Synthese war das Komponentenverhältnis: Polystyrol: Propionylchlorid: Aluminiumchlorid 1:1:1; als Reaktionsmedium wurde Schwefelkohlenstoff gewählt, welcher die Ausgangskomponenten auflöst, nicht aber das Reaktionsprodukt. Die zweite Phase der Synthese wurde in Dioxan-Chlorwasserstoff-Medium ausgeführt unter Verwendung von Methylnitrit als Nitrosierungsmittel. Bis zu der Zersetzung des Reaktionsgemisches durch Wasser waren sämtliche Komponenten gegenseitig einander löslich, das Reaktionsprodukt wurde als helle Harz ausgeschieden. Die Oximierung wurde unter Beibehaltung derselben Bedingungen wie bei Harz V durchgeführt. Das Endprodukt (das Harz VI) enthielt 9,97% N, theoretisch. Gehalt war 13,7% N (maximaler Umsatz dem N-Gehalte nach: 72,8%).

In den weiteren Versuchen ging man von einem Mischpolymeren Styrols mit Divinylbenzol, von geringem Divinylbenzolgehalt, in Perflom, aus. Für die Propionylierung wurde überschüssiges Propionylchlorid verwendet und das Verdünnen mit der inerten Phase (CS₂) weggelassen.

Der Zeitverlauf der Zersetzung von DMG durch die Einwirkung von Formaldehyd wurde mittels gewichtsanalytischer Bestimmung von DMG (als Ni-DMG-Komplex) verfolgt. Die Propionylierung wurde entweder durch direkte Bestimmung der keto/ischen Gruppe (im Falle der löslichen Produkte), durch die Bestimmung des nicht umgesetzten Propionylchlorids (im Falle des unlöslichen Acylierungsprodukts, und bei mässigen Übers-

schuss an Acylierungsmittel) oder durch das Bestimmen der Gewichtszunahmen bei dem Propionylierungsprodukt (im Falle des unlöslichen Acylierungsprodukts und des hohen Überschusses an Acylierungsmittel).

DISKUSSION

Im Gegensatz zu Kljatschko's Resultaten besass das unter Anwendung seiner Methode dargestellte Harz I gegenüber demselben Harz ohne Dimethylglyoxim (Harz II) eine geringere Austauschkapazität und dieselbe Selektivität gegenüber Nickel. (Siehe Abb. 1-4.)

Die Tatsache, dass sich das Einführen von DMG in das Harz nicht positiv auswirkte, könnte auf die Elution des labil gebundenen Dimethylglyoxims bei dem Auswaschen zurückgeführt werden. Es wurde jedoch experimentell bewiesen, dass die Elution nur in einem geringen Ausmass auftritt. (Siehe Tabelle I.)

TABELLE I

Harz	DMG-Eluat, von der ursprünglichen Menge (%)
I	0,5-1,0
III	19,8

Eine weitere Erläuterung könnte in der Unfähigkeit von DMG zur Ausbildung eines Ni-Komplexes wegen Raumeinschränkung in den Harzmolekülen gesehen werden. Aus diesen Gründen wurde in weiteren Versuchen das Komplex von DMG mit Nickel in das Reaktionsgemisch eingeführt (Harz III). Das Resultat war eine Erhöhung des eluierten DMG bei saurer Regenerierung (Tabelle I), allerdings besass das Harz nicht den erwarteten Selektivitätscharakter. Es blieb nur noch die Erklärung übrig, dass DMG bei der Polykondensation in dem Reaktionsgemisch chemisch geknüpft wird und seine Fähigkeit zum Binden des Nickels einbüsst. Durch eine nähere Untersuchung des Reaktionsvermögens Dimethylglyoxims und des Dimethylglyoxim-Nickel-Komplexes mit überschüssigem Formaldehyd wurde festgestellt, dass die Reaktion zwischen DMG und Formaldehyd leicht auftritt und ähnlich wie auch das DMG durch Formaldehyd reagiert. Von der GMS-Lösung in überschüssigem Formaldehyd fällt bei normaler Temperatur ein labiler Stoff (DMGF) aus, der sich von DMG durch seinen kristallinen Habitus unterscheidet. DMGF entspricht ungefähr dem Addukt von DMG mit zwei Mole Formaldehyd. In der Lösung mit überschüssigem Formaldehyd wird DMG zersetzt (Abb. 5). Während dieser Zersetzung wurde eine vorübergehende Bildung von Diacetyl beobachtet. Ähnlicherweise wird durch die Einwirkung Formaldehyds auch der Ni-DMG-Komplex zersetzt, wobei, unter gleichen Bedingungen, da die Zersetzung von DMG vollständig ist, der Komplex nur zu 78,5% zersetzt wird. Da sich auch bei der Polykondensation dasselbe Prozess vollziehen kann, kann auf diese Weise die Tatsache erklärt werden, dass DMG im Harzgerüst nicht zur Geltung kommt. Aus diesen Gründen ist das von Kljatschko zur Darstellung des gegenüber Nickel selektiven Ionenauschers vorgeschlagene Verfahren für nicht genug verlässlich zu halten.

Aus gleichen Ursachen ist man auch bei der Kondensation *p,p'*-Dioxybenzoldioxims mit Formaldehyd nicht zum Ziel gelangt. Das Harz IV hatte zwar Voraussetzungen zum Einbauen der Dioxygruppe in das Harzgerüst, es wurde jedoch ähnlich wie DMG durch Formaldehyd zersetzt. Vom Standpunkt des Ni^{++} -Austauschers war dieses Harz nicht selektiv. Das 2,2-Dioximinobutyl-o-derivat des Resorcin-Formaldehydharzes (Harz V), das durch Einwirkung von Bromdiacetylmonoxim und durch nachträgliche Oximierung dargestellt wurde, wies ein Ni-Austauschvermögen auf. Es konvertierte jedoch nicht wegen seiner Neigung zur Peptisation, insbesondere bei erhöhten pH-Werten die zur Ausbildung eines Komplexes mit Nickel erforderlich sind. Bessere Resultate wurden durch die aufeinander folgenden: Propionylierung, Nitrosierung und Oximierung Polystyrols erreicht. Das Endprodukt nahm Nickel auf und dem Charakter seiner Bindung nach liess es an niedermolekulare Komplexe der Dioxime denken. Bei der Ni^{++} -Sorption färbte sich das lichte gelbe Harz orangegelb-braun, bei der Desorption mit verdünnter HCl verschwand die Verfärbung. Die Austauschcharakteristik wird auf Tabelle II wiedergegeben.

TABELLE II

Versuch No.	Zusammensetzung der Lösung (Molarität)		Freies NH_3 in der Lösung (%)	Gleichgewichtige Austauschkapazität (g/g Ni^{++})
	(NiSO_4)	(NH_4Cl)		
1	0,002	0,0	1,0	2,05
2	0,002	0,0	0,0	0,23
3	0,002	0,5	1,0	0,79
4	0,002	0,5	0,0	1,00

Die Tatsache, dass das nur selektiv aktive Gruppen enthaltendes Polymere eine praktisch ausnutzbare Austauschkapazität besass, widerspricht Kljatschko's Annahme über die Rolle der selektiv aktiven Gruppen im Ionenaustauscher. Nach jener Annahme soll der Austausch bei selektiven Ionenaustauschern an aktiven Gruppen gewöhnlichen Typs vor sich gehen und, durch den Einfluss selektiv aktiver Gruppen, sukzessive die Verdrängung sonstiger Ionen auftritt durch das Ion, mit dem die selektive aktive Gruppe ein Komplex ausbilden fähig ist. Der selektive Ionenaustauscher, der keine aktive Gruppen gewöhnlichen Typs enthält, ist nach Kljatschko's Auffassung zum Austausch praktisch unfähig. Die Möglichkeit der Existenz eines selektiven Ionenauschers mit einem praktisch ausnutzbarem Austauschvermögen und welcher nur selektiv aktive Gruppen enthält, wurde für andere Fälle durch die Arbeiten Skogseid,² Parrish³ und anderen bestätigt. Der selektive Ionenaustauscher auf der Basis des 1,2-Dioximinopropyl-derivates Polystyrols wies keine ideale Selektivität gegenüber Nickel, wie sie in seinem Falle Kljatschko aufführt, aber ähnlich wie im Falle Skogseid's Ionenauschers für Kalium² und Jenckel's Ionenauschers für Zink,³ war das Austauschvermögen von der Konzentration sonstiger in der Lösung vorliegender Ionen abhängig. (Siehe Tabelle II.)

Zu dieser Zeit wird die Struktur des vorgeschlagenen Typs des Ionenauschers auf Polystyrol-Basis näher untersucht und es werden seine für praktische Anwendungszwecke wichtige Eigenschaften weiter ausgebildet. Es wurde festgestellt, dass die Substitution am Polystyrol *p*-ständig verläuft. Der Beweis wurde mittels Oxidation des Depolymerisats und mit Isolation der Terephthalsäure durchgeführt. Während Polystyrol am Kern propionyliert, wird Styrol bei normalen Bedingungen unter Propionylstyrol umgesetzt. Dies wird durch den Vergleich mit vermittelst Perkin-Reaktion dargestelltem Styrylthylketon erhärtet. Mit Hinsicht auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des resultierenden Ionenauschers wurde lineares Polystyrol durch das Mischpolymere Styrols mit geringem Divinylbenzol-Gehalt ersetzt. Der Verlauf des Umsatzes bei der Propionylierung mit überschüssigem Propionylchlorid (Tabelle III) wurde an Hand der Gewichtszunahmen verfolgt und mit den Bestimmungswerten für Stickstoff nach der Oximierung des Polyketons verglichen.

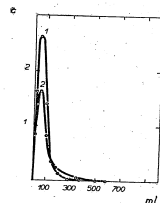


Abb. 1. Desorptions-Isoplethen für das Harz I und II. Desorptionsmittel: 15% HCl. Bei dem Sorptionszyklus sind 900 ml der Lösung von 180 mg NiSO_4 und 5 g NaCl durchgelassen. Der Ionenaustauscher wurde bis auf 32% der maximal erreichbaren Kapazität gesättigt. Die Schicht des Ionenaustauschers: ϕ 20 mm, Höhe 180 mm, Korngröße 0,3–1 mm. Durchflusgeschwindigkeit 2,4 ml/Min. (c) Ni-Konzentration im Filtrat in g/l; (1) das Harz II; (2) das Harz I.

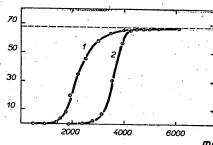


Abb. 2. Sorptionsisoplethen für die Harze I und II.—Zusammensetzung der sorbierten Lösung: 180 mg NiSO_4 und 5 g NaCl . Ionenaustauscher im Na-Zyklus, ϕ Schicht 20 mm, Höhe 180 mm, Korngröße 0,3–1 mm. Durchflusgeschwindigkeit 2,4 ml/Min. (c) Ni-Konzentration (mg/l); (—) Ni-Konzentration in der zuffließenden Lösung; (---) Ni-Konzentration im Filtrat aus dem Harz I; (2) Ni-Konzentration im Filtrat aus dem Harz II.

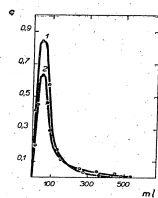


Abb. 3. Desorptionsisoplethen für die Harze I und II. Desorptionsmittel: 15% HCl. Der Ionenaustauscher bei dem Sorptionszyklus wurde mit Ni bis zu maximal erreichbaren Kapazität gesättigt, Harzschicht von ϕ 20 mm, Höhe 180 mm, Korngröße 0,3–1 mm. Durchflusgeschwindigkeit 2,4 ml/Min. (c) Ni-Konzentration im Filtrat in g/l; (1) das Harz II; (2) das Harz I.

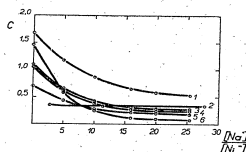


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Austauschkapazität von dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration Na^+ und Ni^{2+} . (c) Austauschkapazität gegenüber Nickel in mol/g des Ionenaustauschers; (1) Phenol-Karboxyl-Kationenaustauscher ROA; (2) Kijatchko's selektiver Ionenaustauscher; (3) das Harz II; (4) das Harz I; (5) das Harz III; (6) Phenol-sulfon. Kationenaustauscher FN.

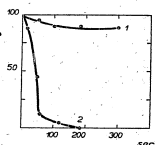


Abb. 5. Abhängigkeit des DMG-Gehaltes von der Zeit im Reaktionsgemisch $\text{DMG} + \text{CH}_3\text{O}$: (1) Zimmertemperatur; (2) Sieden des Reaktionsgemisches.

Donor-Acceptor Interactions in Cationic Polymerization. II. Influence of Some Bases on Polymerization of Isobutylene

I. AMBROŽ and Z. ZLÁMAL, *Macromolecular Research Institute, Brno, Czechoslovakia*

Some polar compounds, such as water, alcohol, and organic acids, cause an increase in the reaction rate of the cationic polymerization; also, they increase the molecular weight of the produced polymer. This group of compounds has been called the co-catalysts or promoters. On the other hand, inhibiting effects are observed with ammonia, amines, hydrogen sulfide, mercaptans, diethyl ether, and a number of other compounds.^{1,2}

The present paper deals with influence of the addition of weak bases on the molecular weight of polyisobutylene formed by cationic polymerization in ethyl chloride at -78.5°C . with aluminum trichloride as catalyst. The aim of the paper is to present a single concept of the action of co-catalysts and inhibitors alike, since both groups of compounds form complexes with aprotic Lewis acids.

Simultaneously with the polymerization experiments, measurements were made of the electric conductivity of the systems aluminum trichloride-ethyl chloride-base. In this way, physicochemical analysis is facilitated.

EXPERIMENTAL

Isobutene

Isobutene was prepared by dehydration of *tert*-butanol on activated alumina. The gas was scrubbed with water, and with a 20% solution of NaOH. It was then dried with KOH and passed through a tower packed with activated charcoal. Finally, the product was rectified on a low-temperature rectifying column with 45 theoretical plates. The purity of the product was checked by infrared analysis; it contained approximately 1.0% 1-butene, < 0.12% *cis*-2-butene, < 0.15% *trans*-2-butene, and < 0.003% water.

Ethyl Chloride

A method for purifying the commercial product was worked out, based on results of previous work.³

The initial material was distilled through three chromatographic columns (30 mm, diameter, 1.5 m. long) packed with silica gel impregnated with sulfuric acid. Further, vapors of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ were dried by P_2O_5 and condensed in a silicone-impregnated container.

Analyses, which will be dealt with in a further communication of this series,⁴ indicated a content of polar oxygen compounds of 2–3 millimoles/l.

Aluminum Trichloride

Anhydrous aluminum trichloride was prepared by subliming the commercial product three times in an aluminum apparatus. The pure product was sorted in small sealed glass tubes. Nitrogen used to transport solutions and to prevent the entry of water vapor into reaction vessels was the normal commercial product, dried by KOH and P_2O_5 . A very thorough dehumidification was obtained by passing the gas through ethyl chloride at -78.5°C , which freezes out water and saturates the gas with ethyl chloride vapor. The oxygen content does not influence the polymerization.

Other Compounds Added

Commercially available compounds of highest purity grade were used. They were carefully rectified or recrystallized until their physical constants were identical with those found for pure substances.

Polymerization

Polymerizations were made in 50 ml. test tubes impregnated with silicone to prevent adsorption of humidity. They were sealed by rubber caps with openings for nitrogen, solutions, and thermocouple. They were heated for three hours at 180°C . before use. Reactions in solutions with the ratio of AlCl_3 to base greater than 1:2 were very rapid, and the temperature could not be kept constant by means of an external cooling bath (a mixture of methyl chloride and solid CO_2). The molecular weights so determined are thus somewhat erroneous, but this cannot seriously influence the conclusions based on this work.

Polymerizations were performed in series, each experiment representing one point in the relation investigated. A constant weight of AlCl_3 was used in the series, being introduced into the reaction vessel in a sealed glass tube. Variable amounts of base were measured off from a thermostatted buret containing the solution of the base, ethyl chloride. The concentration of the solution was chosen in such a way that 5–10 ml. of solution were equivalent to a 1:1 of molar ratio of base to aluminum chloride. In order to maintain the constant volume of 23 ml., the remaining volume of pure ethyl chloride was also added from thermostatted buret.

The solution prepared in this way and containing ethyl chloride, base, and aluminum chloride, was cooled down to -78.5°C . A measured, constant amount of the monomer, likewise cooled down to -78.5°C ., was then added.

The solution for measurements of electric conductivity was prepared similarly. A detailed description together with the apparatus used is presented elsewhere.⁵

The isolation of polymer and determination of its molecular weight was described earlier.⁶

RESULTS AND DISCUSSION

A typical relation of molecular weight to electric conductivity of the catalytic solution is shown in Figure 1 for *n*-butyraldehyde.

The lower part of the diagram shows the molecular weights of the polymer, which is formed by catalytic action of solutions having different ratios of *n*-butyraldehyde to aluminum chloride. This curve exhibits a sharp maximum which corresponds to the minimum of electric conductivity in the upper part of the diagram. Both extremes occur at the same concentration ratio approaching unity. In the same region of concentration ratio (i.e., near unity), a sharp decrease in polymerization rate was observed. Similar results were obtained for a number of simple compounds of oxygen, nitrogen, and sulfur, which are summarized in Table I.

STAT

TABLE I

Compound	[B] [AlCl ₃] at maximum molecular weight	[B] [AlCl ₃] at minimum electric conductivity
Water*	1.0	—
Hydrogen Sulfide*	1.0	—
Ammonia*	1.0	—
n-Butanol	0.90	0.95
Isobutanol	0.90	0.94
n-Butylaldehyde	0.92	0.98
Acetone	0.98	0.99
Dibutyl ether	0.88	0.88
Dibutyl ether	0.88	0.91
Methyl benzoate	0.91	0.89
Acetic acid	1.10	1.08
Lauryl mercaptan	0.88	0.81
2-Naphthyl mercaptan*	0.83	—
Tri-n-butyl amine	0.86	0.88
Acetonitrile	0.94	0.96

* Compounds marked by an asterisk * were not accurately measured under the present experimental conditions.

Figure 2 represents another type of relationship which is valid if alkyl-halides, hydrogen chloride, nitro compounds, sulfur dioxide, hydrocarbons, etc., are added. It should be stressed that neither the molecular weight nor the electric conductivity curve shows any clear breaks, even if the base AlCl₃ ratio was many times greater than 1.

Compounds which give similar results are summarized in Table II.

TABLE II

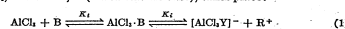
Compound	[B] [AlCl ₃] at maximum molecular weight	[B] [AlCl ₃] at minimum electric conductivity
Vinyl chloride	5000	1000
Chlorobenzene	7	10
Chlorobenzene	9	15
Nitrobenzene	9	15
Nitrobenzene	100	100
Sulfur dioxide*	2	—
Benzene	100	—
Toluene	100	—
Mesitylene	100	—
Cyclohexane	100	—

* No exact measurement of the added amount was possible.

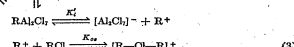
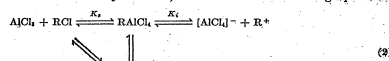
The data in Table I and Figure 1 give direct proof of the fact that each and every simple compound of oxygen, sulfur and nitrogen can be classified as co-catalyst, since they cause an increase in polymer molecular weight in the region of equimolar concentration ratio. At the same time, these compounds may be regarded as inhibitors or retardants, since the complexes which are formed at higher base:AlCl₃ ratios cause a marked decrease in reaction rate and a sharp decline in the molecular weight of the resulting polymer.

The deviations of the experimentally found values from the exact value of 1.00 may be explained by experimental errors, such as insufficient purity of solvent ethyl chloride, remnants of adsorbed atmospheric humidity on the walls of vessels, and also by the impossibility of preparing absolutely anhydrous AlCl₃. Table II contains extremely varied types of compounds from the standpoint of electronic structures. It is evident that the possibility of interaction of aluminum trichloride itself with aliphatic or aromatic hydrocarbons is different from that with, e.g., alkyl halides or nitrobenzene. If we limit ourselves to compounds containing free electron pairs, we can assume a connection between both cases to exist.

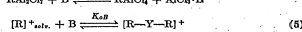
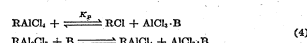
To explain this further, it will be necessary to broaden, somewhat, the present views on complex formation by AlCl₃. Until now, the simple system was considered to be one in which only interactions between the acceptor, AlCl₃, and donor, B (a weak Lewis base), takes place:



In reality, no such simple process occurs: If we consider a solution of aluminum trichloride in ethyl chloride, we can assume the following equilibria:



which is identical with [R]⁺ in the complex. It can be seen that the alkyl halogenide reacts in this case as other weak organic bases. The addition of a further weak base leads to new buffer equilibria, in which the base RCl is replaced in the complex:



In these equations the equilibrium constants are: K₁ for formation of non-ionized complex, K₂ for ionization of complexes, K₃ for solvation of aluminum trichloride, K₄ for buffer equilibria of solvates with bases, and K₅, K₆ for the formation of -onium compounds derived from the solvent and base.

The schemes given above show that the difference in basicity of both donors interacting with aluminum trichloride is very important. The buffer equilibrium of equation (4) is shifted to the right only if the base B is by an order of magnitude stronger than RCl, as is the case with moderately acid compounds of groups V and VI of the periodic system.

Alkyl halides and hydrogen chloride, which can be formally taken as conjugated acids derived from a very weak base, Cl⁻, cannot fully replace ethyl chloride in the complex. Even if there were such a complex, it would be practically as acid as the original complexes which can be found in ethyl chloride solution, i.e., RAlCl₂ and [R]⁺. Thus there is no maximum in the molecular weight relationship. Nitro compounds, such as nitrobenzene, behave in an analogous way.

Using these ideas we tried to find compounds whose basicity would be less than that of alcohols and esters, but higher than that of alkyl halides. We studied the series of chloroacetic acids where acidity increases with increasing chloride content. Unfortunately, these compounds form more complicated complexes as is evident from the measurements of electric conductivity (Fig. 3).

The relationship of the molecular weight: concentration ratio also has a maximum, but there is a shift of this maximum towards increasingly higher values with increasing donor acidity. Results are summarized in Table III.

TABLE III

Compound	K ₁	[B] [AlCl ₃] at maximum molecular weight	Ratio of [B]/[AlCl ₃] at which breaks occur in curves of Figure 3
Acetic acid(I)	1.8 × 10 ⁻⁴	1.10	1.06 1.52
Monochloroacetic acid(II)	1.6 × 10 ⁻³	1.38	0.74 1.16 1.93 2.34
Dichloroacetic acid(III)	5 × 10 ⁻³	1.8	1.10 1.58 2.40
Trichloroacetic acid(IV)	3 × 10 ⁻³	2.2	0.97 1.11 1.77 2.34 3.36

Although, at the present time, we do not have the possibility of an exact quantitative evaluation of these data, nevertheless we think that they corroborate the concept of buffer equilibria schematically shown in equations (1-5). Special attention should be paid to the shift of the maximum molecular weight. Comparison should be made, in this connection, with the work of Usanovich⁷ dealing with chloroacetic acids and the weaker aprotic Lewis acids SnCl₄, SbCl₃, and AsCl₃. Moreover, in the case of isobutene polymerization in the gaseous phase with BF₃ as catalyst and acetic acid as co-catalyst, the loss of catalytic activity of the complex was observed at values of the HAc/BF₃ ratio higher than 1.1-1.2.⁸ This value is in very good agreement with the data we have found for the AlCl₃-acetic acid system. Finally, it should be mentioned that in many papers we have found indications that there should exist a relationship between the acidity of the catalytic complex, expressed by the function H₀, and the reaction rate of cationic polymerization, but only Wichterle and co-workers⁹ succeeded in experimental verification of this relation. If we judge our results from this point of view, it is clear that, with compounds of Table I, there occurs a sharp decrease in the acidity of the system in the region of equivalent base:AlCl₃ ratio = 1, which is similar to titration curves of acids by strong bases in aqueous medium. If more acid donors are used—as shown in the case of chloroacetic acid—the decrease in acidity may be rather slow on passing from the fundamental 1:1 complex to further ionon complexes. Thus, the catalytic activity is lost only at higher donor concentrations.

The series of compounds we investigated was chosen to find out if there is a marked difference in the behavior of inorganic or organic bases, of "protic" bases with —O—H, —N—H and —S—H bonds, with "aprotic" bases with —O—R, —S—R, and —N—R bonds, or of compounds with oxygen, sulfur, and nitrogen atoms. It can be said that, in all cases studied, a maximum in the molecular weights occurred in the region of equivalence, with simultaneous decrease in reaction rate (except for the case of acid donors just discussed). Thus we conclude that in cationic polymerization there is no ground for classifying some compounds exclusively as co-catalysts or inhibitors (or retardants), but that both groups are closely interlinked by the phenomena described in this paper.

References

1. P. H. Plesch, *Nature*, **160**, 868 (1947).
2. P. H. Plesch, M. Polanyi, and H. A. Skinner, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 257.
3. J. George, H. Wechsler, and H. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3801 (1950).
4. Z. Zikmal, L. Ambroz, and K. Vesely, *J. Polymer Sci.*, **24**, 285 (1957).
5. Z. Zikmal and L. Ambroz, *J. Polymer Sci.*, **24**, 285 (1957).
6. Z. Zikmal, J. Ambroz, and L. Ambroz, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 588 (1956).
7. M. Usanovich, T. Sumarokova, and V. Glushenko, *Zur. org. chim. S.S.S.R.*, **21**, 981 (1951).
8. A. G. Evans and G. W. Meadows, *J. Polymer Sci.*, **4**, 359 (1949).
9. O. Wichterle, Z. Laita, and M. Pazlar, *Chem. Listy*, **49**, 1612 (1955).

Synopsis

Analysis of literature data permits the conclusion that a close link exists between catalytic effects and inhibition in cationic polymerization. All compounds described as efficient co-catalysts of isobutene polymerization, e.g., water, alcohols, acetic and trichloroacetic acid, can have inhibiting effects under other conditions. All these compounds can be considered as weak bases able to form a catalytic complex on interaction with aluminum trichloride. It was found that the dependence of the molecular weight of polyisobutene on the ratio of the concentration of the organic base to that of the aluminum trichloride exhibits a clear maximum at the molar ratio of 1:1. A number of simple compounds containing oxygen, sulfur, and nitrogen were investigated, e.g., alcohols, ethers, esters, aldehydes, ketones, mercaptans, hydrogen sulfide, ammonia, amines, and nitriles. The results obtained indicate that co-catalytic activity is not limited to compounds with "active" hydrogen. In the case of acetic and chloroacetic acids, anomalous behavior was found. This is explained by acid-base equilibria between these acids and aluminum trichloride in ethyl chloride solution.

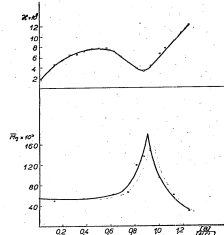


Fig. 1. Influence of *n*-butylaldehyde on electric conductivity of AlCl_3 -solution and on molecular weight of polyisobutene. Polymerization was carried out with a constant amount (22.3 mM) of isobutene at between -79.0 and -80.2°C . Aluminum trichloride concentration, 8.1 mM/l.; *n*-butylaldehyde concentration, 0–10.1 mM/l. The *n*-butylaldehyde used was pure commercial product, redistilled before use: b.p., 75.2°C , n_D^{20} , 1.3842.

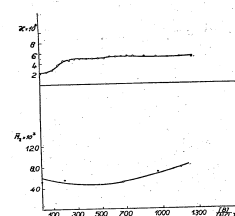


Fig. 2. Influence of vinyl chloride on electric conductivity and molecular weight of polyisobutene. Polymerization was carried out with a constant amount (22.3 mM) of isobutene at temperatures between -79.0 and -80.2°C . Aluminum chloride concentration, 7.5 mM/l. Pure vinyl chloride was used of monomer quality, i.e., more than 99.8% vinyl chloride concentration 0–8.25 mM/l.

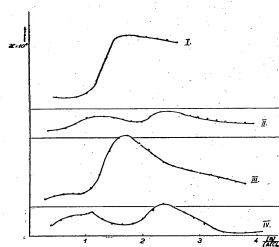


Fig. 3. Influence of chloroacetic acids on electric conductivity of aluminum chloride dissolved in ethyl chloride. Curve I: acetic acid; AlCl_3 , 9.40 mM/l.; II: monochloroacetic acid; AlCl_3 , 9.07 mM/l.; III: dichloroacetic acid; AlCl_3 , 10.30 mM/l.; IV: trichloroacetic acid; AlCl_3 , 9.83 mM/l.

A Light Scattering Study of the Interaction of Sodium Desoxyribonucleate with Horse Serum Albumin

F. SOKOL, *Institute for Virology, Czechoslovak Academy of Sciences, Bratislava, Czechoslovakia*

STAT

Although noticeable progress has been achieved in the study of the properties and structure of some proteins and desoxyribonucleic acid, the question of the character and specificity of the linkages between the nucleic acids and proteins in native nucleoproteins remains essentially unsolved. One may attempt to solve this problem systematically by either of two methods which supplement each other: either by the study of these molecules under conditions which cause the native nucleoprotein to split into its components, or by reassembly of the original nucleoprotein from these components. Both ways may be successful only if they are based on a knowledge of the biological, chemical, and physical properties of the nucleoprotein, its nucleic acid, and protein. However, very little is known about the proteins and ribonucleic acids which make up native nucleoproteins. The properties of desoxyribonucleic acid, careful isolation of which yields a product of roughly reproducible properties, are known best from those of the components of nucleoproteins. Apparently, these facts have led several authors to use sodium desoxyribonucleate (SDN) and a protein with relatively well known properties and which may be prepared in a pure state in interaction experiments.^{1–4}

In the experiments described here, the interaction of SDN from calf thymus and horse serum albumin (HSA) in acetate buffer solutions was studied by Zimm's light scattering extrapolation method^{5,6} to show how the molecular weight, size, and shape of the soluble complexes formed from SDN and HSA is changed by varying the factors which influence the interaction.

STAT

MATERIALS AND METHODS

Horse Serum Albumin. HSA purified by several recrystallizations from ammonium sulfate solutions has been used in all experiments. A single boundary was obtained upon electrophoresis of HSA in phosphate buffer solution at pH 7.70 (molarity of phosphate, 0.02; molarity of NaCl, 0.15). Ultracentrifuge diagrams showed that, in acetate buffer solutions at pH 5.25 and ionic strength 0.04, HSA sedimented with a single peak. The molecular weight of HSA, determined several times in different solvents by light scattering measurements, was 6.9×10^5 .

Sodium Desoxyribonucleate. Two SDN samples were prepared from calf thymus according to the method of Gulland *et al.*⁷ SDN II and SDN III in acetate buffer solution at pH 5.25 and ionic strength 0.04, yielded, upon ultracentrifugation, a single, sharp, asymmetric boundary. The values of the absorption coefficient⁸ $\epsilon(P)$ at 2600 Å for a solution of 1 cm thickness of which were measured in acetate buffer solution at pH 5.70 and ionic strength 0.04, were 8500 for SDN II and 6250 for SDN III. The dry SDN II sample contained 13.25% N, as determined by the Kjeldahl method, and 8.45% P, as determined according to Fiske and Subbarow.⁹ The corresponding values for SDN III were 12.81% N and 7.65% P. The protein content of the two SDN samples was 0.7%, as estimated by the biuret method.¹⁰ The orcinol reaction for pentose nucleic acids¹¹ was negative.

Determination of Concentration. The concentrations of HSA and of SDN were determined by the Kjeldahl method. The concentration of the latter was checked by adsorption measurements and, in some experiments, by phosphorus determinations. The differences in concentration of SDN given by these methods were within the range of experimental errors.

Light Scattering Measurements. The description of the light scattering apparatus, its calibration, and the correction factors used have been given previously.^{12,13} In all experiments, the unpolarized radiation of the 546 mμ line of a mercury arc has been used. Carbon disulfide was used as the scattering standard. Solutions of HSA and SDN of highest concentration as well as the solvents were freed from dust and aggregates by centrifuging 1.5–2.5 hours at 50,000–75,000 *g* and transferred by a special pipet into the scattering cell. The solutions of HSA and the solvents were filtered, when necessary, several times through a sintered glass filter (G 5, Schott, Jena). The solution of the measured substance was diluted stepwise with fresh solvent in a volume ratio at 1:1. All measurements were carried out at $19 \pm 1^\circ\text{C}$. The solutions were stored at 4°C .

Specific Refractive Increments. The refractive index differences between solutions and solvents used in the interaction experiments were measured with a Zeiss Laboratoriumsinterferometer and checked with a dipping refractometer. The interferometric determinations were carried out with polychromatic white light which corresponding to a monochromatic light of 546 mμ wave length (communication of C. Zeiss Co., Jena). The values of the specific refractive increments were 0.186, 0.153, and 0.161 for SDN II, and SDN III, respectively. The observed values of the specific refractive increments for a mixture of HSA and SDN corresponded well to the equation:

$$(\partial n / \partial c)_{AN} = \frac{c_A (\partial n / \partial c)_A + c_N (\partial n / \partial c)_N}{c_A + c_N} \quad (1)$$

STAT

where index *A* denotes the HSA components, *N* the SDN component, and *c* their respective concentrations in g./ml. Deviations from this equation were observed only if the molecular weight of the complex formed was several times higher than the original molecular weight of SDN, i.e., if cross-linking occurred at complex formation. In cases for which equation 1 was valid, the specific refractive increment of the complex was calculated according to Gedeuscek and Doty.³

Measurement of pH. The pH was measured with a Multiscop pH-meter equipped with saturated calomel and Beckman glass electrodes.

Sedimentation. For analytical work, a Phyve ultracentrifuge, and for other purposes, a LKB air-driven supercentrifuge have been used.

Absorption Measurements. Absorption in the ultraviolet region was measured with a Unicam spectrophotometer.

EXPERIMENTAL

Molecular Weight, Size, and Shape of SDN Molecules

The scattering envelopes of SDN solutions at 35 – 135° were measured, and the data obtained were plotted according to Zimm. The plots for SDN were always convergent. They were interpreted according to Zimm⁴ and Peterlin.¹⁴ The results are shown in Table I. As can be seen, the molecular weight, size, and shape of SDN molecules do not change with the ionic strength and pH of the buffer in the ranges given in Table I. As experiment 7 was carried out 6 months after the preparation of the sample, the appreciable decrease of the molecular radius can be explained, in this case, by its alteration during storage. In all other experiments freshly prepared SDN was used. SDN was stable in all solvents used, no change in molecular weight or size having been noted until after several days.

To obtain information about the polydispersity of our samples, about 40% of the solute from a 0.1% solution were sedimented by centrifugation at 182,000 g, and the molecular weight of SDN remaining in the supernatant fluid was measured. The differences between these and the original values were within the range of experimental error. We would suppose, therefore, that the polydispersity of our samples was not high enough to cause the observed downward curvature of the $P(\theta)^{-1} = f[\sin^2(\theta/2)]$ curve at high angles (when $P(\theta)^{-1}$ is the particle scattering factor¹⁷ and θ is the angle between incident and scattered beams). This means that the mentioned curvature is due mainly to the rigidity of SDN molecules. The thickness was calculated from the contour length and the molecular weight on the basis of a cylindrical model and with 0.60 being taken for the specific volume of SDN.

Interaction of SDN with HSA

Solutions of SDN and HSA of the same degree of dilution (with respect to the most concentrated solutions of the components) were mixed in the desired proportions and stored overnight at 4°C. The scattering envelopes were measured the following day at 35–135°. The procedure of preparing solutions containing HSA and SDN in the same ratio but in decreasing concentrations served as a proof of the reproducibility of the formation of the complex. Although it has been shown by preliminary experiments that the properties of the complex formed are independent of the order of mixing of the components, HSA was always added to SDN. In some experiments (Table II, experiments 6a and 6b), the pH of the mixture was lowered by adding a required amount of 0.25 M acetic acid adjusted by 0.1 M NaOH to the ionic strength of the original solvent. Solutions in which precipitation occurred were discarded. All the mixtures of HSA and SDN were stable for several days except when the pH of the solution or the ratio of SDN to HSA (Table II, experiments 6c and 4, respectively) was too low. The data obtained were plotted according to Zimm and the weight-average molecular weight of macromolecules present in solution was determined.

After measurements of light scattering, the solutions were ultracentrifuged 90 minutes at 75,000 g. If no sediment was obtained, this fact, together with the value obtained for the average molecular weight, were considered to be proof that no crosslinking occurred during complex formation. In these cases, Zimm's plots of the complex itself have been constructed (Fig. 1) and the average number of HSA molecules bound by one molecule of SDN was calculated by the procedure given by Geiduschek and Doty.¹⁸ The plots of the complex were always parallel. The results are shown in Table II.

If crosslinking occurred, the HSA and SDN contents of the obtained sediment and supernatant were determined by a combination of absorption measurements and nitrogen determinations. In these cases, a weight ratio of SDN to HSA of about 1 or higher was good evidence that the concentration of nonbound HSA in the original solution was negligible. This is based on the following facts: the main part of the solute (about 70–80%) sediments from the solution at conditions given above. The ratio of SDN to HSA in the sediment is the same as in the supernatant and in the original solution, no free SDN being detectable in the solution under the conditions of under complex formation.^{1,2} The UV absorption spectrum of the supernatant deviates from the principle of additivity of optical densities in the same manner as does the complex (see below). Thus, in these cases, the Zimm plots of mixtures of HSA and SDN are, in fact, plots of the complex (Fig. 2).

A determination of the parameter X , the end-to-end separation, the contour length, and the thickness of complex particles formed from one SDN and several HSA molecules was also attempted. Unfortunately, this was not possible because the experimental $P(\theta)^{-1} = f(\theta)$ curve [$\mu = 3(\tan \gamma) \sin^2(\theta/2)$, where $\tan \gamma$ is the limiting slope of the $P(\theta)^{-1} = f[\sin^2(\theta/2)]$ curve] does not fit any theoretical curve, its lower portion being characteristic of a lower value of X than the upper, and so only an average value of X can be determined. Thus, the root mean square radius of the molecule¹⁹ is the only unambiguous quantity which can be derived from Zimm plots and which characterizes, to some extent, the size and shape of the complex particles.

It is evident from the data given in Table II that the interaction is strongly influenced by the pH and ionic strength of the components plays also a very important role even if their concentration ratio remains constant. At too high concentrations, precipitation of the complex may occur; at too low concentrations, there may be complex dissociation.³ Thus, the molecular weight, size, and shape of the complex are constant only within that concentration range in which the light scattering data can be extrapolated. This range becomes steadily narrower as the pH, ionic strength, and the ratio of SDN to HSA decrease. All experiments have been carried out at concentrations of about 7×10^{-4} – 10^{-5} g. SDN/ml.

Ultraviolet absorption measurements of the mixture of SDN and HSA and of the separate components in the same solvent have shown that the densities of the mixtures in each experiment are in agreement with the additivity principle at wave lengths in the 2350–3100 Å range. The densities were somewhat higher for the mixture than for the total of the densities of SDN and HSA at below 2350 Å.

DISCUSSION

The properties of the SDN samples indicated that they are not denatured or degraded and that they contain a negligible amount of impurities. Upon ultracentrifugation of SDN solutions at 75,000 g, a very small amount of non-transparent sediment which contained a large proportion of protein was always obtained; therefore, the actual protein content of SDN after clarification of its solutions for light scattering measurements was much smaller than 0.7%. There is an appreciable difference between the obtained values of specific refractive increment of SDN and those given in literature.^{1,18} This cannot be attributed to any inaccuracy in the measurement of the refractive index difference between solution and solvent; the obtained specific refractive increments of HSA and tobacco mosaic virus¹⁸ are in good agreement with the generally accepted values. Therefore, the accuracy of the determination of the concentration, particularly with respect to the complete removal of the water from the samples, was checked. After being dried at 105°C. for several hours to a constant weight and dried at room temperature over P_2O_5 for one month the samples have the same water content. SDN dried over P_2O_5 did not show a further loss of weight upon drying at 105°C. Thus, we are sure that the values of the specific refractive increment are correct, at least for our samples, and have a maximum error of $\pm 5\%$. This is also confirmed by the values obtained for the root mean square molecular radius as they agree well with the observed molecular weights of SDN and are independent of the value of the specific refractive increment.

The results of the combined sedimentation and light scattering experiment, carried out to obtain some information about the polydispersity of SDN samples used, could also be explained by the fact that the sedimentation rate of SDN molecules is nearly independent, at the concentration involved, of the molecular weight in certain ranges of its value. Nevertheless,

it is very improbable that the molecular weight of SDN remaining in the supernatant would be the same as that of sedimented SDN, if the molecular weight distribution is that given in literature.¹⁷ We suppose, therefore, that the distribution of molecular weights of SDN molecules in our preparations is nearly uniform. This is also supported by the calculated values for the thickness, which are in good agreement with data obtained by X-ray diffraction²⁰ and electron microscopy^{21,22} studies. The thickness is calculated from the contour length of the monodisperse sample and from the experimentally determined molecular weight; if the distribution of the molecular weight were too broad we could hardly expect such an agreement. We must also answer the question as to whether the molecular weight of SDN, when determined by extrapolation method of Zimm, is a weight-average or twice the number-average, as suggested by Benoit.²³ The observation, made by several authors,^{24,25} that the molecular weight of SDN does not change by essentially decreasing its root mean square molecular radius, is a strong evidence against the suggestion of Benoit. A further evidence against it can be derived from the following consideration. Let us suppose that we have a SDN sample with a very narrow molecular weight distribution as, e.g., in our case. If the determined molecular weight were twice the number-average molecular weight, we would obtain, calculating as described above, a value for the thickness of the molecules which is much greater than that generally accepted. Therefore, we consider the experimental value for SDN to be a weight-average molecular weight.

It is to be seen from the data given in Tables I and II that the binding of HSA causes an appreciable increase in the root mean square molecular radius, provided that the interaction does not induce crosslinking and that the ratio of SDN to HSA is not too low (experiments 2, 3, and 7, less marked in exp. 6c). This was observed also by Geiduschek and Doty,¹⁸ but they so interpreted the results that the size and shape of SDN molecules remained unchanged. However, a simple calculation shows that this is not the case, and that this increase cannot be explained by the contribution of the bound HSA to the molecular radius alone, unless a change in the shape and effective size of SDN molecules is postulated. The right interpretation is that there is stretching of the SDN molecules forming the complex which is probably caused by the excluded volume effect: the segments of SDN molecules in the neighborhood of bound HSA molecules cannot retain their original configurations, and therefore, the coiled SDN molecules become more extended.

If crosslinking occurred or the ratio of SDN to HSA was too low, the molecular radius either remained unchanged experiments 1 and 4 or increased. This increase, however, takes place only when the molecular weight of the complex is extremely high (experiment 6c), which indicates that crosslinking may cause shrinking of the SDN molecules forming the complex. It is interesting to note that the presence of HSA in the solution may induce slight shrinking of SDN molecules at low ionic strengths (exp. 5), although no formation of complex is observed.

The values of the second virial coefficient for the complex differ from those for the original SDN. The second virial coefficient can be written, in general, as a sum of two terms,

$$B = B' + (B''/T) \quad (2)$$

the first of which is related to the excluded volume and the second to the interaction energy. (T is the absolute temperature). B' is always positive; B'' may be positive or negative. If stretching of the SDN molecules occurs by binding of HSA, B for the complex is always higher than for SDN and is positive in sign. This is attributable to an increase in the excluded volume of the molecules. If crosslinks are formed, or if the ratio of SDN to HSA is low, the values of B for the complex are much lower than those for SDN, and their sign may also be negative. In these cases, the interaction energy becomes negative, which means that forces of attraction are acting between the particles in solution.

It has been mentioned that it was not possible to determine an unambiguous value of the parameter X for the complex formed from one SDN and several HSA molecules. This is probably the result of an appreciable polydispersity of the complex particles and perhaps partially also an alteration of the shape as compared with original SDN molecules. The average value of X for the complex was, in all experiments, about twice as high as that for SDN. The calculated contour lengths of the complex particles are increased by approximately the same amount as X , while the thickness is unchanged or only slightly higher. If these calculations were correct, we would have an elongation of the SDN molecules forming the complex without their being completely stretched, which is untenable.

Let us now follow the influence of pH on interactions at an ionic strength of 0.04 and at a component weight ratio of approximately 1:1. No binding of HSA by SDN was observed at above pH 6.0, which is in agreement with the observations of several authors.^{3,4} At a pH less than 6.0, the number of HSA molecules bound by individual SDN molecules increases with decreasing pH. This causes stretching of the coiled SDN molecules and an increase in the excluded volume. At pH 5.5, crosslinking begins: the SDN molecules forming the complex shrink, the concentration of non-bound HSA becomes negligible, and the second virial coefficient becomes negative, i.e., forces of attraction act between the particles in solution. The molecular weight of the complex increases until precipitation occurs at pH 5.1.

If we follow the influence of ionic strength at pH 5.3 and a weight ratio of components of about 1:1, we obtain qualitatively the same picture. No binding of HSA by SDN can be observed at ionic strength 0.20;^{2,3} crosslinking begins at ionic strength 0.06, and precipitation occurs at 0.02 ionic strength. A decrease in the ratio of SDN to HSA has an effect on the interaction similar to that of decreasing pH or ionic strength.

The strong influence of pH and of ionic strength on the binding of HSA by SDN and the ease with which the complex dissociates at increased pH or ionic strength demonstrate that the interaction is electrostatic in character, even if the net charge of HSA at the conditions given above are negative. With decreasing pH, the number of positively charged groups on the surface of the HSA molecule increases. An increase in ionic strength acts in two different ways: on one hand, the increasing concentration of Na^+ ions in the solution prevents the formation of the complex, while, on the other hand, the adsorption of Cl^- ions²⁶ and perhaps of CH_3COO^- ions by HSA increases the negative charge of the protein. This raises the question of which groups of HSA and SDN are involved in the formation of salt-like linkages. Ultraviolet absorption measurements indicate that purine and pyrimidine bases of SDN do not participate in the binding of HSA: neither a shift nor a change in the intensity of their absorption bands has been observed. We presume, therefore, that HSA is attached to SDN by electrostatic forces between positively charged groups of protein and negatively charged phosphate groups of nucleate alone. This supposition is supported by the following data from the literature. The purine and pyrimidine bases are in the inside of SDN molecules which are not accessible for interaction with macromolecules; the phosphate groups, however, are on the outside surfaces of SDN, and there is no steric hindrance to the close ap-

proach of HSA molecules.²⁰ The formation of complexes of protein and SDN is strongly inhibited if the phosphate groups of the latter are blocked by radiomimetic substances²¹ and by basic dyes.²² Polynucleotide-amino acid complexes, the formation of which involves —NH₂ groups of amino acids and phosphate groups of nucleotides, have been found in the alkaline digest of ribonucleic acids from yeast.²³ X-ray diffraction studies suggest that the protein in nucleoprotein of fish sperm is attached to the desoxyribonucleic acid by electrostatic forces between the positive arginine groups and negative phosphate groups.²⁴

A preliminary light scattering study of the interaction of sodium ribonucleate from yeast ($M_w = 2.08 \times 10^5$) with HSA has shown that soluble complexes from these two substances form under the same conditions as with SDN and HSA. Thus, the ability to form soluble complexes with HSA is not connected with the specific chemical and physical properties of SDN.

In concluding, we must say that model interaction experiments of this kind yield information only about salt-like linkages between proteins and nucleic acids. As it is well known, native nucleoproteins, e.g., plant viruses, do not change in their biological, chemical, and physical properties over a considerable range of pH and ionic strength, nor do they dissociate upon dilution as does the complex described in this paper. In native nucleoproteins, therefore, the specific steric factors and, perhaps, the presence of covalent and hydrogen bonds between protein and nucleic acid, must be taken into account.

The author wishes to acknowledge helpful discussion with Professor A. Peterlin. F. Fekete assisted in making of some of the measurements.

Synopsis

The properties of soluble complexes formed in acetate buffer solutions from sodium desoxyribonucleate and serum albumin have been studied by a light scattering method. It has been established that the molecular weight, size, and shape of the complexes formed are influenced by pH, ionic strength, and the proportions and total concentration of the components. At ionic strength 0.04 and about a 1:1 weight ratio of the components, no binding of albumin by nucleate has been observed at pH higher than 6.0 with continuously decreasing pH, an increasing number of albumin molecules is bound by individual nucleate molecules; this causes stretching of the nucleate molecules and an increase in the excluded volume. At pH 5.5 crosslinking begins. This causes the nucleate molecules to shrink. The concentration of non-bound albumin becomes negligible, and forces of attraction set between the complex particles in solution. With further lowering of the pH, the molecular weight of the complex increases until, at pH 5.1, precipitation of the complex occurs. Qualitatively, the same picture is obtained if we follow the influence of ionic strength at pH 5.3 and the weight ratio of the components. The formation of the complex begins at an ionic strength below 0.20, and crosslinking and complex precipitation occur at ionic strengths of 0.06 and 0.02, respectively. The lowering of the nucleate to albumin ratio has an effect similar to that of lowering of pH or ionic strength. The molecular weight, size, and shape of the complex are stable only in a limited concentration range. At too high concentrations, complex precipitation occurs, and at too low concentrations, there is dissociation of the complex. Ultraviolet absorption measurements indicate that purine and pyrimidine bases of nucleate do not participate in the binding of albumin. It is assumed that albumin is attached to the nucleate by electrostatic forces between positively charged groups of protein and negatively charged phosphate groups of nucleate only.

References

1. J. P. Greenstein and M. L. Hoyer, *J. Biol. Chem.*, **182**, 457 (1950).
2. E. Goldwasser and F. W. Putnam, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **54**, 79 (1950).
3. E. P. Geidushek and P. Doty, *Biochim. et Biophys. Acta*, **9**, 609 (1952).
4. G. Zubay and P. Doty, *Biochim. et Biophys. Acta*, **23**, 213 (1957).
5. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
6. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099 (1948).
7. J. M. Gulland, D. O. Jordan, and C. J. Threlfall, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1129.
8. G. H. Beaven, E. R. Holliday, and E. A. Johnson, *The Nucleic Acids, Chemistry and Biology*, Vol. I, edited by E. Chargaff and J. N. Davidson, Academic Press, N. Y., 1955, p. 517.
9. C. H. Piske and Y. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, **66**, 375 (1925).
10. M. Holden and N. W. Pirie, *Biochem. J.*, **60**, 46 (1955).
11. W. Meibaum, *Z. physiol. Chem., Hoppe-Seyler's* **258**, 117 (1939).
12. F. Sokol, *Chem. Invest.*, **10**, 325 (1956).
13. F. Sokol, *Chem. Invest.*, in press.
14. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **10**, 425 (1953).
15. P. Doty and J. T. Edsall, *Advances in Protein Chem.*, **6**, 35 (1951).
16. B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
17. M. E. Reichmann, S. A. Rice, C. A. Thomas, and P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 8047 (1954).
18. T. G. Northrop, R. L. Nuttall, and R. L. Simms, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5134 (1953).
19. F. Sokol, *Chem. Invest.*, **11**, 126 (1957).
20. J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature*, **171**, 964 (1953).
21. R. C. Williams, *Biochim. et Biophys. Acta*, **9**, 237 (1952).
22. H. Kahler and B. J. Lloyd, Jr., *Biochim. et Biophys. Acta*, **10**, 355 (1953).
23. H. Benoit, *J. Polymer Sci.*, **11**, 507 (1953).
24. M. E. Reichmann, B. H. Bunce, and P. Doty, *J. Polymer Sci.*, **10**, 109 (1953).
25. L. F. Cavallieri, M. Rosoff, and B. H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5239 (1956).
26. R. A. Alberty and H. H. Marvin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3220 (1951).
27. P. Alexander, *Nature*, **169**, 226 (1952).
28. L. F. Cavallieri, A. Angelos, and M. E. Balis, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4002 (1951).
29. J. L. Potter and A. L. Douce, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3078 (1956).
30. M. Feughelman, R. Landridge, W. E. Seeds, A. R. Stokes, H. R. Wilson, C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins, R. K. Barclay, and L. D. Hamilton, *Nature*, **175**, 834 (1955).

No. of expt.	Substance	Buffer	pH	Ionic strength	$M_w \times 10^{-4}$	$B \times 10^4$	X^*	r^*	R_g^*	L_z^*	d^*
1	SDN II	Acetate	5.35	0.04	5.35	22.6	31	259	656	2620	1.69
2	SDN II	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.02 M	5.40	0.06	6.25	32.0	34	266	672	2810	1.68
3	SDN II	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.06 M	5.28	0.10	6.66	155	33	265	669	2760	STAT ^b
4	SDN II	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.06 M	5.37	0.10	5.72	118	26	239	606	2230	1.80
5	SDN III	Acetate	6.15	0.02	6.66	111	25	240	601	2209	1.96
6	SDN III	Acetate	6.15	0.04	5.88	77.7	29	245	616	2390	1.77
7	SDN III	Acetate	5.97	0.08	6.25	23.5	36	193	487	2100	1.95

* Weight average molecular weight.

* Second virial coefficient.

* Parameter defined by Peterlin for characterization of the rigidity of chain-like macromolecules.

* Root mean square radius of the molecule (gyration radius).

* Root mean square end-to-end distance for monodisperse rigid coils.

* Contour length.

* Thickness.

STAT

69527 Poly. Sci. KB 78
Prod. No. P11

Gal. 6 Sokol

TABLE II
Interaction of Sodium Desoxyribonucleate with Horse Serum Albumin
Data from Light Scattering Measurements

No. of exp.	Substance	Buffer	pH	Ionic strength	F_{90}^* (P_{90})	ξ_{90}^* (η_{90})	$M_w \times 10^{-4}$	$B \times 10^4$	r^*	Note
1	Complex SDN II-HSA	Acetate	5.35	0.04	1.27 (0.0150)	—	43.5	-2.81	245	crosslinking
2	Complex SDN II-HSA	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.02 M	5.40	0.06	1.20 (0.0145)	0.835 (74)	11.8	161	421	
3	Complex SDN II-HSA	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.06 M	5.28	0.10	3.17 (0.0333)	0.204 (19)	8.00	248	335	
4	Complex SDN II-HSA	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.06 M	5.37	0.10	0.305 (0.00374)	0.967 (79)	12.5	4.94	251	16 hr. after STAT ^b
4	Complex SDN II-HSA	Acetate CH ₃ COO ⁻ , 0.04 M NaCl, 0.06 M	5.37	0.10	0.305 (0.00374)	2.22* (181)*	16.7*	-10.9	244	98 hr. after mixing crosslinking?
5	SDN III, HSA present	Acetate	6.15	0.02	1.35 (0.0142)	0	6.90	33.5	199	
6a	SDN III, HSA present	Acetate	6.15	0.04	1.10 (0.0131)	0	6.66	154	259	
6b	Complex SDN III-HSA	Acetate	5.62	0.04	1.10 (0.0131)	0.480 (40)	0.09	94.4	258	
6c	Complex SDN III-HSA	Acetate	5.17	0.04	1.10 (0.0131)	—	80.0	-5.87	289	16 hr. after adjustment of pH; crosslinking
6c	Complex SDN III-HSA	Acetate	5.17	0.04	1.10 (0.0131)	—	105	-6.04	404	112 hrs. after adjustment of pH; crosslinking
7	Complex SDN III-HSA	Acetate	5.57	0.08	0.863 (0.00966)	0.244 (22)	8.33	101	265	

* Weight ratio of SDN to HSA.

* Molar ratio of SDN to HSA.

* Weight binding coefficient, i.e., grams of HSA bound by one gram of SDN.

* Molar binding coefficient, i.e., moles HSA bound by one mole SDN.

* Presuming that no crosslinking occurred.

STAT

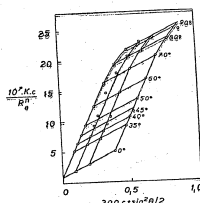


Fig. 1. Zimm plot for the sodium desoxyribonucleate-horse serum albumin complex formed in acetate buffer solution at pH 5.40, 0.06 ionic strength, and a nucleate:albumin weight ratio of 1.20:1.

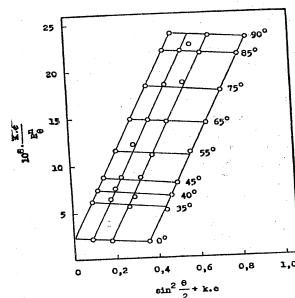


Fig. 2. Zimm plot for the sodium desoxyribonucleate-horse serum albumin complex formed in acetate buffer solution at pH 5.35, 0.04 ionic strength, and a nucleate:albumin weight ratio of 1.27:1; $k = 300$.

aw. of 2?

Alkaline Polymerization of Caprolactam. IV. Equilibrium and Degradation with Alkaline Polymers of Caprolactam

JAR. KRÁLÍČEK and J. ŠEBENDA, *Institute of Chemical Technology,
Prague, Czechoslovakia*

Polymers prepared by the alkaline polymerization of caprolactam have the undesirable property that their degree of polymerization is not stable and that even with very long heating it steadily falls.^{1,2} This was attributed to the change of the original non-statistical distribution into a statistical one and further to the continuously occurring degradation reactions caused by the strong basicity of the reaction medium. The opinion has thus been expressed² that no relation exists between the concentration of the catalyst used and the degree of polymerization attained.

These results were in disagreement with our findings. For this reason we carried out, very carefully, a series of polymerizations of caprolactam using various alkaline catalysts. We were very careful to maintain not only complete cleanliness of equipment and purity of substances used but also completely to remove water from the reaction system. From earlier works it was known that alkaline polymerization is very sensitive to the presence of moisture.³

We present here the results obtained through long heating of alkaline polymers of caprolactam. The catalyst used was its sodium salt prepared by the action of sodium. This method of preparation seemed to us to be suitable for a beginning even though we were aware of certain of its faults. The chief reason for using it was the fact that the other catalysts which we used,⁴ such as alkali carbonates and alkali salts of easily decarboxylated organic acids, introduce further compounds into the reaction system which arise by their decomposition. Further, the speed of breakdown of these catalysts under the given conditions is for the most part smaller than the polymerization velocity. The latter property could distort the course of attaining the equilibrium degree of polymerization and the corresponding distribution. The results presented here thus concern only polymers prepared by the action of sodium.

Experimental

The 6-caprolactam, the technical product, was recrystallized three times from acetone and twice from benzene (freed from thiophene) and dried in a current of dry air 4-6 days at 1 mm Hg.

The sodium for the preparation of the sodium salt of 6-caprolactam was melted in an inert atmosphere and then sucked at a temperature of 220-230°C. into thin-walled weighed tubes. These were then fused off and the resulting ampules thus contained a precisely known amount of metallic sodium with a very clean shining surface. The weight of the sodium ranged from 2-30 mg.

Equipment and polymerization procedure. To ensure complete removal of moisture from the reaction medium, the previously described equipment⁵ was modified to the unit shown in Figure 1.

A suitable amount of 6-caprolactam was added through the wide tube 4 so that after adding a certain amount of sodium a solution of the sodium salt of 6-caprolactam of the desired concentration was formed. After closing the arms 2 and 4, a constant current of dry nitrogen was introduced through the capillary 5 and the entire equipment was evacuated for 70 to 100 hours at 1 to 3 mm. Hg. Then the capillary 5 was sealed off at the constriction and by alternate evacuation and filling with dry nitrogen (oxygen content less than 0.01%) the equipment and inlets were filled with nitrogen to a gage pressure of about 0.2 atm. The ampule with sodium in the tube 4 was crushed by special means in an intense stream of nitrogen so that the possibility of moisture or oxygen leaking in was excluded. Then the 6-caprolactam in the reaction vessel was fused by the paraffin bath heated to 100-105°C. and by tipping the apparatus the sodium was transferred from tube 4 to the caprolactam; after melting (about 10 seconds) the sodium dissolved in 2-4 seconds. After fusing off tube 4 and opening inlet tube 2, the equipment was placed in a thermostat and the reaction mixture strongly agitated. After four minutes the reaction mixture became viscous and the agitator ceased to turn. After ten minutes the tube 3 was sealed off and the resulting ampule was then completely submerged under the liquid level in the thermostat for the duration of the experiment.

Extraction of low molecular weight fractions. For viscosity, turbidimetric, and conductometric determinations the reaction product was freed of low molecular weight products and salts by extraction with ethyl alcohol. Shavings of the polymer of thickness 0.2 mm. were boiled out four times with 96% ethyl alcohol, dried 48 hours at 50°C. and 15 mm. Hg. and then dried to constant weight over P₂O₅.

Measurement of intrinsic viscosity and determination of the degree of polymerization. The viscosity measurements were carried out in a Ubbelohde viscometer with the capillary II at a temperature 20 ± 0.005°C. m-Cresol was used as solvent and was vacuum distilled first with zinc dust and sulfuric acid and then with barium oxide.⁶ The dry polyamide, free of low molecular weight fractions, was dissolved in the m-cresol by shaking 2-3 days in the dark. The upper part of the viscometer was modified so that both during filtration and during the actual measurement the solution was in contact with the atmosphere only through a drying tube containing potassium hydroxide since it is known⁶ that moisture markedly influences the viscosity of cresol.

The viscosity of the solutions was measured at concentrations of 0.12-0.4 g./100 ml., and the intrinsic viscosity of the sample was determined by graphical extrapolation of the reduced viscosity to zero concentration. From a series of determinations of the intrinsic viscosity, the dependence of K on $[\eta]$ was determined by extrapolation (Fig. 2), which permitted further determinations of intrinsic viscosities to be made from a single measurement. We found that the rise of K occurs in m-cresol at higher values of $[\eta]$ than Rybníček⁷ cites for triresol.

The dependence of $[\eta]$ on time at 246.3°C. for various concentrations of catalyst is shown in Figure 3.

Concentration of the end groups. In the determination of the end groups, we used the conductometric titration worked out for polyamides by Loepelmann;⁸ the method was modified by using 0.05 N propyl alcohol solution of hydrogen chloride and sodium propyl alcoholate. The concentration of polyamide was about 2 g./100 ml.

Figure 4 shows the change with time of the concentration of basic groups in the polyamide obtained by polymerization with 0.01 mole Na/mole at 246.3°C.

Shape of the distribution curves. The distribution curves of the polymers were constructed on the basis of the turbidity measurements according to the method worked out by Gordijenko *et al.*⁹ Measurements were carried out in a one-cell turbidimeter with a rotating diaphragm. Figure 5 shows the distribution curves of some polymers prepared at 246.3°C. with 0.0033 mole Na/mole.

Discussion of Results

From the results obtained it is clear that after a very sharp fall during the first hour of heating, the viscosity of the polymer approaches a certain limiting value which does not further change even after several hundred hours. This final viscosity depends on the concentration of catalyst which is in disagreement with the work of Griehl³ (Fig. 6).

The rate of attaining this final viscosity is greater the higher the concentration of catalyst. This is due partly to the lower viscosity of the medium and partly to the higher concentration of anions. Changes in the shape of the distribution curves are largest in the first phase of the reaction; even so, however, the distribution changes somewhat even after attaining the final viscosity without appreciably influencing its value. The concentration of basic groups in the extracted polymer reaches a constant value much sooner than does the viscosity (after about 4 hours). The further relatively slow equilibrating of the final viscosity must be explained not by degradation reactions but by a change of the distribution of molecular weights since the number of particles remains constant. Certain results of the determination of the distribution curves indicate that during long heating a branching of the macromolecules also occurs to a small extent (curve 5 on Fig. 5), but this does not show up viscometrically.

In the first phases of the polymerization, when the reaction mixture contains only a small amount of basic groups, we do not exclude the presence of macrocyclics of high molecular weight.

We are now working on a series of model experiments to determine an explanation of the findings.

The authors would like to express their gratitude to Professor O. Wichterle for his valuable advice in this work.

References

- (1) Hanford, W. R., and Joyce, R. M., *J. Polymer Sci.*, **3**, 167 (1948).
- (2) Griehl, W., *Faserforsch. u. Textiltech.*, **1**, 207 (1950).
- (3) Wichterle, O., and Sedláček, J., *Chem. Listy*, **49**, 1298, 1298 (1955).
- (4) Wichterle, O., Králíček, J., and Sedláček, J., *Chem. Listy*, in press.
- (5) Betser, H., and Möschle, A., *Makromol. Chem.*, **22**, 197 (1957).
- (6) Rymkiewicz, F., *J. Polymer Sci.*, **2**, 58 (1952).
- (7) Loepelmann, F., *Faserforsch. u. Textiltech.*, **2**, 58 (1952).
- (8) Gordijenko, A., Griehl, W., and Sieber, H., *Faserforsch. u. Textiltech.*, **8**, 105 (1953).

Synopsis

The change in the intrinsic viscosity brought about by heating samples of alkali-polymerized polypropylene to 220–250°C. for extended periods has been investigated. The polymer samples were obtained by the catalytic action of the sodium salt of caprolactam. The experimental results show that the intrinsic viscosity of the polymer decreases over the course of about 50 hours, but remains constant after this time. The equilibrium value of the intrinsic viscosity depends on the concentration of the catalyst and on the temperature. The viscosity drop at the beginning of the period of heating is due to the change of the original very unstable broad molecular weight distribution to the equilibrium distribution. Only basic groups, but no carboxyl groups, were detected. The concentration of basic groups remains constant, within the limits of experimental error, over the period required to reach the final value of the intrinsic viscosity.

Zusammenfassung

Es wurden Viskositätsänderungen verfolgt, die durch lang andauerndes Erhitzen von alkalisch polymerisiertem Polypropylen auf 220–250°C. hervorgerufen wurden. Die Polymerproben wurden durch die katalytische Wirkung von Natriumcaprolactamat hergestellt. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, sinkt die Viskosität des Polymeren während der ersten 50 Stunden, aber nach dieser Zeit bleibt sie unverändert. Der Gleichgewichtswert der Viskosität hängt von der Konzentration des Katalysators und der Temperatur ab. Das Sinken der Viskosität am Anfang des Erhitzens wird durch den Übergang der anfänglichen sehr ungleichen Molekulargewichtsverteilung in die Gleichgewichtsverteilung bedingt. Im Polymeren wurden nur basische, aber keine Carboxylgruppen gefunden. Die Konzentration der basischen Gruppen bleibt in dem zum Erreichen des Endviskositätswertes notwendigen Zeitschnitt im Bereich der Fehlergrenzen konstant.

Discussion

S. Schaaf (*Tetras-Schaf*): Eine Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der Katalysatoren wurde von den Autoren festgestellt. Unter äusserst grossen Vorsichtsmassnahmen wurde Natrium dosiert und alle inhibierenden Einflüsse glatte man ausgeschaltet zur haben. Doch durch Umsetzung von Natrium mit Caprolactam findet keine Darstellung von reinem Natriumlactam statt. Gleichzeitig treten in erheblichem Masse Reduktionsprodukte des Caprolactams auf, die als Inhibitoren der Schnellpolymerisation wirken. Das Ausmass der Bildung dieser inhibierenden Reduktionsprodukte kann nicht kontrolliert werden, so dass bei den Versuchen unkontrollierte Bedingungen herrschen. Schlussfolgerungen über die Abhängigkeit der Viskosität vom Katalysatorgehalt zu ziehen, erscheint uns etwas geragt.

J. Sedláček (*Propy*): Aus den Abhängigkeiten ist ersichtlich, dass die Viskositätswerte etwas streuen. Das kann man eben der Reduktion zuschreiben. Wir haben auch am Anfang unserer Mitteilung gesagt, dass wir die Reduktion nicht ausschliessen und dass es sich nur um orientierende Werte handelt. Mit den neuen Katalysatoren wollen wir genauere Werte ermitteln.

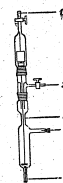


Fig. 1. Polymerisation apparatus.

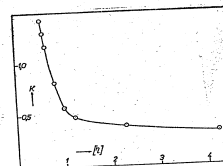


Fig. 2. Dependence of the Huggins' constant K on $[\eta]$.

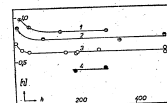


Fig. 3. Relationship between $[\eta]$ and reaction time at various concentrations of sodium caprolactam. (1) 0.003; (2) 0.005; (3) 0.01; (4) 0.02 mole Na/mole caprolactam.

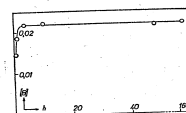


Fig. 4. Dependence of the concentration of basic groups on the time of heating at 246.3°C.

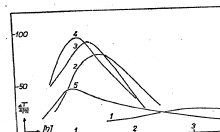


Fig. 5. Distribution curves of polymers prepared at 246.3°C with 0.003 mole Na/mole caprolactam. (1) 1 hr.; (2) 22 hr.; (3) 50 hr.; (4) 120 hr.; (5) 500 hr.

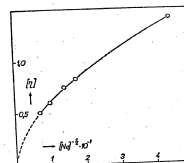


Fig. 6. Relationship between the concentration of catalyst and $[\eta]$.

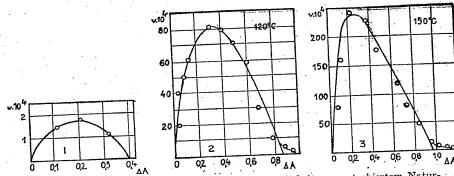
STAT
STAT

Abb. 1, 2, 3. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von extrahiertem Naturkautschuk von der Menge der oxydierten Gruppen bei 80, 120, 150°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

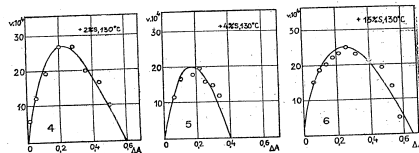


Abb. 4, 5, 6. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von extrahiertem Naturkautschuk mit Zusatz von 2, 5, 15 % Schwefel von der Menge der Oxydierten Gruppen bei 130°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

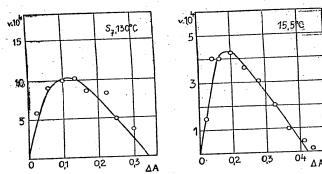


Abb. 7. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit eines Vulkanisationsgemisches (Zusammensetzung: 100 g extr. Naturkautschuk, 2,5 g Schwefel, 1 g Kaptax, 10 g ZnO, 0,5 g Stearinsäure, 0,5 g Benzidin, 0,5 g Pyrogallol) von der Menge der oxydierten Gruppen bei 130°C.

Abb. 8. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von Naturkautschuk mit Zusatz von 0,1% CuCl von der Menge der oxydierten Gruppen bei 130°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

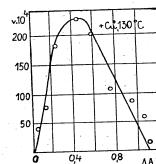


Abb. 9. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von extrahiertem Naturkautschuk von der Menge der oxydierten Gruppen bei einer Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe bei 10,5°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

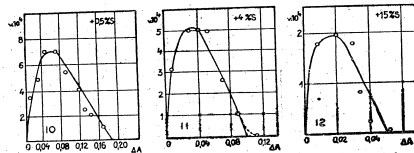


Abb. 10, 11, 12. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von Kautschuk mit Zusatz von 0,5, 4, 15% Schwefel von der Menge der oxydierten Gruppen bei einer Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe bei 30°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

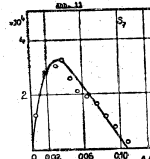


Abb. 13. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Vulkanisationsgemisches S_2 (Zusammensetzung: 100 g extr. Naturkautschuk, 2,5 g Schwefel, 1 g Kaptax, 10 g ZnO, 0,5 g Stearinsäure, 0,5 g Benzidin, 0,5 g Pyrogallol) von der Menge der oxydierten Gruppen bei einer Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe bei 30°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

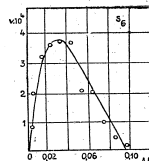


Abb. 14. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Vulkanisationsgemisches S_3 (Zusammensetzung: 100 g extr. Naturkautschuk, 10 g ZnO, 2,5 g Schwefel, 1 g Kaptax, 0,5 g Stearinsäure, 1 g Phenyl-β-naphthylamin) von der Menge der oxydierten Gruppen bei einer Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe bei 30°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

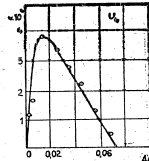


Abb. 15. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Vulkanisationsgemisches U_4 (Zusammensetzung: 100 g extr. Naturkautschuk, 10 g ZnO, 2 g Tetramethylthiuramdisulfid, 1,5 g Kaptax, 0,5 g Stearinsäure, 0,5% Benzidin, 0,5% Pyrogallol) von der Menge der oxydierten Gruppen bei einer Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe bei 30°C. [Die Kurven wurden nach der Gleichung $w = (k/b)(1 - e^{-bx})$ ($1 - \eta$) konstruiert. Die Kreise bezeichnen experimentell erhalten Punkte.]

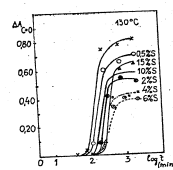


Abb. 16. Abhängigkeit der Menge der oxydierten Gruppen bei der thermischen Oxydation (130°C.) von Naturkautschuk mit verschiedenem Schwefelgehalt von der Zeit.

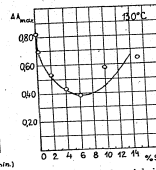


Abb. 17. Abhängigkeit der maximalen Höhen der kinetischen Kurven aus Abb. 16 von der Schwefelkonzentration.

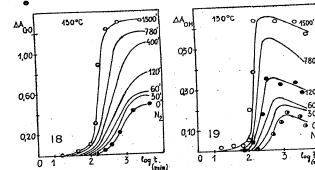


Abb. 18, 19. Abhängigkeit der Menge der C=O, O-H Gruppen bei der thermischen Oxydation (130°C.) von Proben, welche vorher auf verschiedenen lange Dauer in einer Stickstoffatmosphäre einer erhöhten Temperatur (130°C, 3 At) ausgesetzt wurden, von der Zeit.

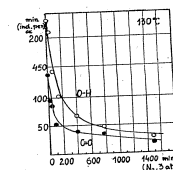


Abb. 20. Abhängigkeit der Länge der Induktionsperiode der nachfolgenden Oxydation von der Dauer der vorangegangenen Erwärmung der Probe in Stickstoff.

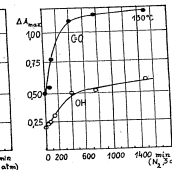


Abb. 21. Abhängigkeit des Gesamtoxydationsgrades von der Dauer der vorangegangenen Erwärmung der Probe in Stickstoff.

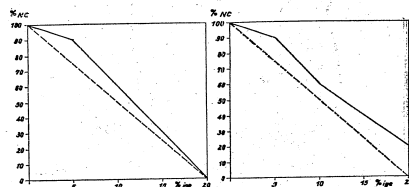


Bild 1. Oberhalb der ausgezogenen Kurve keine Phasentrennung. Unterhalb der ausgezogenen Kurve Phasentrennung.

Polymerhomologe Ringamide in Polycaprolactam*

* III. Mitteilung über cyclische Peptide; II. Mitt. M. Rothe u. F.-W. Kunitz, *Ann.*, 609, 88 (1957).

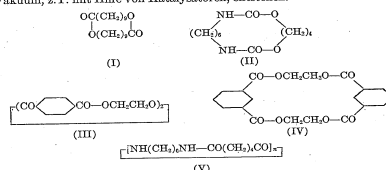
M. ROTHE, © Institut für Organische Chemie, Universität Halle, Halle, Deutsche Demokratische Republik

STAT

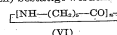
EINLEITUNG

Bei der Gewinnung von Polyamiden, Polyurethanen und Polyestern sind in einigen Fällen auch geringe Mengen an niedermolekularen ringförmigen vielgliedrigen Kondensationsprodukten isoliert worden, die aus den gleichen Bausteinen aufgebaut sind wie die Polymeren. Auf Grund des Fehlens reaktionsfähiger Endgruppen und der hierdurch bedingten chemischen Indifferenz und schwierigen Erkennbarkeit sind sie allerdings meist nur zufällig infolge besonderer physikalischer Eigenschaften, wie leichter Sublimierbarkeit oder bemerkenswerter Löslichkeit, z.B. in heissem Wasser oder organischen Lösungsmitteln, aufgefunden worden.

Das erste Beispiel dieser Art ist wohl von W. H. Carothers¹ beschrieben worden, der die Bildung des 22-gliedrigen cyclischen dimeren Lactons der ϵ -Hydroxydecanonsäure (I) während der Polyestererzeugung beobachtete. O. Bayer² konnte 1941 bei der Polyurethanbildung aus Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Butandiol-1,4, die 16-gliedrige Chlorbenzol-lösliche cyclische Verbindung II in knapp 1-proz. Ausbeute isolieren. Aus Terylen-Film lassen sich geringe Mengen eines cyclischen Trimeren (III) mit 30 Ringatomen mittels Trichloräthylen extrahieren,³ während bei der Polymerisation von Isophthalsäureglykolester ein ringförmiges Dimeres (IV) in der bemerkenswerten hohen Ausbeute von 10–15% sublimiert.⁴ Kürzlich wurden drei vielgliedrige Ringamide (V, $n = 1, 2, 3$, oder 4) auch als Nebenprodukte von Polyhexamethylen-adipinamid erhalten.⁵ Nicht erwähnt werden sollen hier die zahlreichen makrocyclischen Ester usw., die durch Depolymerisation der Hochpolymeren bei sehr hohen Temperaturen im Vakuum, z.T. mit Hilfe von Katalysatoren, entstehen.⁶



Bei der Caprolactampolymerisation sind bis zum Jahre 1953 durch kurze Mitteilungen von P. Schlack⁷ und K. Hoshino⁸ sowie eine Arbeit von P. H. Hermann⁹ insgesamt drei derartig gebaute Substanzen bekannt geworden, die sich zusammen mit dem "monomeren" Caprolactam mit heissem Wasser aus den Polymeren extrahieren lassen. Dabei handelt es sich um ein cyclisches Diamid der ϵ -Aminocapronsäure (VI, $n = 2$), das durch sein grosses Sublimationsvermögen oberhalb 200° sehr leicht erkannt werden kann, und zwei weitere durch gewisse Unterschiede in Kristallform und Löslichkeit weitaus schwieriger zu charakterisierende Ringamide. Ihre Konstitution konnte von uns¹⁰ vor einigen Jahren durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln endgültig als höhere Polymerhomologe, und zwar als cyclisches Triamid (VI, $n = 3$) und Tetramid (VI, $n = 4$), festgestellt und später durch eine eindeutige Synthese¹¹ (s. unten) bestätigt werden.

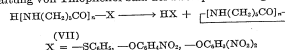


Dadurch wird auch eine Kürzlich erschienene Arbeit von Fukumoto¹² widerlegt, der die polymerhomologen Ringe unter Bezugnahme auf eine frühere Arbeit von Hermann⁹ irrtümlich als Isomere ansprach. Sein "6-Dimeres," Schmp. 231–7°, und "Trimeres," Schmp. 234–6°, sind in Wirklichkeit also das Tri- und Tetramere, allerdings in noch unreiner Form; sein "4-Dimeres" tatsächlich das einzige Dimer. Dadurch werden natürlich auch die theoretischen Angaben des japanischen Autors bezüglich der Art dieser angeblichen Isomerie und der Erfüllung der Stockmayer'schen Gleichung¹³ für das Mengenverhältnis der Ringe gegenstandslos.

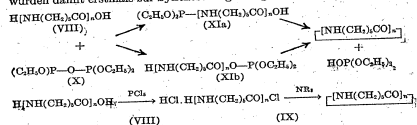
Wegen ihrer sehr ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften war jedoch bisher die Einheitlichkeit dieser Produkte, d.h. die Abwesenheit auch geringer Mengen an niederen und höheren Ringen, nicht nachweisbar und andererseits auch keine Aussagen darüber möglich, ob nicht ausserdem noch viel grössere Ringe in Polymerisat vorliegen, was auch für andere Polykondensationen prinzipiell wichtig ist. Dieses Problem haben wir systematisch bearbeitet, nicht zuletzt auch wegen der besonderen Bedeutung dieser niedermolekularen Substanzen für den Polymerisationsmechanismus des Caprolactams, für die Kennzeichnung von Polymerisaten durch Verteilungsfunktionen der Molekulargewichte usw. Schliesslich weist man bisher überhaupt nur sehr wenig über grosse Ringe mit Amidgruppen, so dass deren Studium auch von allgemein-chemischem Interesse ist.

SYNTHESEN EINHEITLICHER RINGAMIDE

Zur vollständigen Erfassung aller Ringoligomeren des Polymerisats, wie sie heute durch verteilungschromatographische Verfahren möglich erscheint, benötigen wir zunächst authentische Präparate sämtlicher polymerhomologer Ringamide der Aminocapronsäure als Vergleichssubstanzen. Sie wurden auf übersichtlichem Wege nach den Methoden der Peptidsynthese erhalten. Prinzipiell haben wir dabei zunächst schrittweise mehrere Aminocapronsäure-Moleküle bis herauf zum Hexameren (VIII, $n = 6$) nach der Gemischten-Anhydride-Methode¹⁴ kettenförmig miteinander verknüpft. Wie die spätere chromatographische Untersuchung ergab, wurden sie auf diesem Wege in völlig reinem Zustand, also frei von den niederen Gliedern erhalten, die als Ausgangsprodukte dienten, im Gegensatz zu den Gewinnungsmethoden früherer Autoren. Der Ringschluss gelang dann nach Überführung der linearen Amide in energiereiche Ester (VII), und zwar haben wir Thioester, *p*-Nitrophenylester und 2,4-Dinitrophenylester verwendet, worüber in der vorangehenden Mitteilung¹¹ dieser Reihe ausführlich berichtet wurde. Sie reagieren bei Anwendung des Ziegler'schen Verdünnungsprinzips unter innermolekularer Aminolyse und Abspaltung von Thiophenol bzw. des Nitrophenols in guten Ausbeuten.



Ausserdem haben wir neuerdings¹⁵ die linearen Aminocapronsäure-Peptide auch in ihre Säurechloride (IX) sowie mit Tetraäthylpyrophosphit¹⁶ (X) in ihre Phosphorigsäure-Derivate (XI) übergeführt und diese zur Cyclisierung benutzt. Solche Derivate—Peptid-chloride und -phosphite—wurden damit erstmals zur Synthese ringförmiger Peptide herangezogen.



Zur Gewinnung der sehr aktiven Peptidchlorid-hydrochloride bedienten sich die Autoren der bekannten Methode von E. Fischer durch Umsetzung der linearen Oligomeren mit Phosphorpentachlorid, aber in Tetraethylkohlensäure als Reaktionsmedium.¹ Sie cyclisierten auf Zusatz von überschüssigem Tet. Amin in abson. Dimethylformamid als Lösungsmittel unter sehr hohen Temperaturen. Bedingte. Phosphitmethode hat demgegenüber den Vorteil, dass die Cyclisierung auch bei unsubst. linearen Aminosäuren unter intermediärer Bildung energiereicher Phosphorhydrolytate (XIIa, Phosphitamide oder aber XIIb Phosphorsäureanhydride) in einer einzigen Operation zu den Cyclisierungsprodukten kommt. Diese können mittels diebeid. Diäthylphosphit, in zweifacher Menge zugesetzt, bei allen Ringchlussreaktionen, die eine Phosphitbildung betreffen, benutzt werden. Die Eigenschaften der synthetisierten Ringamide sind in der zitierten Lit. Mitteilung¹ ausführlich beschrieben.

CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON POLYCAPROLACTAM-EXTRAKTEN

Die erstmalige Gewinnung wirklich reiner Ringamide und die Kenntnis ihrer Eigenschaften lieferte nunmehr die Grundlage für eine exakte Analyse der niedermolekularen Anteile des Gleichgewichtspolymerisats.

der niedermolekularen Anteile. Nachweis der Ringkomponenten in Polymidextraten wurde zusammen mit W. Hinz ein neues papierchromatographisches Verfahren mit Hilfe eines Tetrahydrofuran-haltigen Lösungsmittelgemischs ausgearbeitet. Eine von H. Zalkow und E. Reuter beschriebene Methode mit *γ*-butyrolacton als Lösungsmittel liess sich nacheinander zweifach verwenden, da hierbei unmittelbar aufeinanderfolgende Glieder der polymerhomologen Reihe sich nicht voneinander trennen lassen und besonders die höheren Ringe deshalb vollständig übergehen werden. Nach unserem Verfahren lassen sich die verschiedenen Ringe mit mindestens zwei verschiedenen Lösungsmitteln auf Grund ihres unterschiedlichen *R_f*-Werte einwandfrei voneinander unterscheiden. Die aus dieser Abbildung I ersichtlich.

schieden. Dies ist aus folgenden Gründen:

Auf der linken Seite des Papierstreifens ist das Polyprogramm eines von Caprolactam befreiten Methanolacetats des Polymeren aufgetragen. Auf der rechten Seite befinden sich in guter Übereinstimmung die mitgelieferten synthetisierten, also authentischen Verbindungen vom Diamid bis zum Pentamid. Natürlich lassen sich auch die langameren, aber sichereren Ringeamide den inzwischen synthetisierten Verbindungen eindeutig zuordnen. Andererseits ist es auch das „monomere“ Caprolactam, das die Reihe einleitet, da es etwas weiter wandert als das Dimere.

Die Entwicklung der Papierchromatogramme erfolgte nach der Chloroformmethode,¹ die bekanntlich auf alle Säureamide anspricht. Man chloroformiert die Papierstreifen und behandelt die gebildeten Chloramide. Nach dem Waschen mit Wasser wird die Trennung durchgeführt. Man sieht, daß dabei zu blauen chinoiden Farbstoffen, die in linearen Oligomeren sichtbar werden, diese in der Trennungsmethode nicht mehr auftreten. Es ist nicht zu verwundern, sondern praktisch am Startpunkt liegen meist die am wenigsten stabilen Verbindungen. Die Trennung gelingt am besten mit einem 50:50-Zusatz zum Lösungsmittel.

Die Trennungsmethode wird angewendet mit 100 mg Substanz und Gemisch von Tetrahydrofuran, Petroläther (Kp. 100–120°) und Wasser; mit gleichem Erfolg kann man beispielsweise auch Cyclohexan anstelle des Tetrahydrofurans benutzen. Nähere Einzelheiten werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.

Auf diese Weise gelang es, in Extrakten von technischem Perlon (Nylon-6) bei einer Lösungstemperatur 254° K 5 neue hochgliedrige Ringe nachzuweisen, und zwar in technischen Heisswasser-Extrakten. Diese sind erwähn-Oligomeren bis hzw zum Hexameren, während vorher nur die Dimeren und Trimeren in Methanol-extrakten konnten wir das Tetramer und noch kycliches Heptamer und Oktamer nachweisen.

Eine weitere, auf dem Papierchromatogramm unmittelbar folgender Fleck dürfte wahrscheinlich das ringförmige Nonamer darstellen. Es ist zu erwarten, dass sich auch die höheren Glieder der Reihe, wie Polycaprolactams darstellen, ein Ring mit 63 Gliedern! Ausserdem finden sich Anhaltspunkte für die Existenz noch höherer Ringe in Polymerisat.

„Schmelzpolymerisation“

Schliesslich haben wir auch bei der sogen. "Schnellpolymerisation" des Caprolactams durch Erhitzen mit katalytischen Mengen an metallischem Natrium auf 270° unter streng wasserfreien Bedingungen das Auftreten von Polymeren festgestellt.

Genauere quantitative Bestimmungen mit Hilfe des neuen Lösungs-
mittels sind jedoch, da der Oligomeregehalt des Polymerisates mit
zunehmendem Gliederzahl von Dimeren bis zum Oktameren abnimmt, wobei
steigende Gliederzahlen in der Regel mit steigender Viskosität einher-
gehen, Tri-, Tetra- und Pentameren allerdings nur sehr wenig von einem
Gefäß durchströmen. Dies ist mit kinetischen Betrachtungen in Einklang
zu setzen. Der Nachteil der Methode ist, daß das Ergebnis ist in
Abhängigkeit von der Viskosität und der Konzentration des Polymerisates
mechanisch gut in Einklang zu bringen (s. auch Angaben) über die Zusammen-
setzung des technischen Polymerisates sowie mit kürzlich vorgenom-
menen Bestimmungen von H. Zahn, ⁹ der Methanolextrakte des Polymerisates
untersuchte. Im Gegensatz dazu stehen Angaben von H. Zahn, ¹⁰ daß
den cyclischen Tetrameren den Hauptbestandteil der Ringe, nämlich
40–50%, ausmachen sollte. Diese Angaben beruhen sich auf Grund unserer Befunde
leicht durch eine Verdrängung der Existenz der höheren Ringe im Polymerisat
nicht bekannt war, ihr Gehalt jedoch bei der angegebenen Bestimmungsmethode
irrtümlich mit dem zum Tetrameren gerechneten Gehalt der höheren Ringe
dieser Bestimmungsmethode wir nämlich als „Tetramere“ bezeichnet
und Trimer in verbleibende von höheren Oligomeren bestehen.

Für die von Heikens angenommenen Gruppen ist eine stark bevorzugte Bildung der Ringe mit gerader Zahl an Atomen durch Wasserstoffbrücken-Bindung paarweise, also vollständige intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung, zu erwarten. Diese Ringe sind wichtige Stütze. Auch ergeben sich aus den Daten, einfarbigen Chromatogrammen dafür keine Hinweise. Man findet nämlich für Hexakis- und Heptakis-Pentameren zwei verschiedene Absorptionen, deutlich weniger Hexaals Pentamere in den Polymerisaten, ausserdem enthalten sie etwa gleiche Mengen an Hexa- und Heptameren sowie Oktas- und Nonameren. Eine endgültige Klärung dieser Frage kann jedoch erst eine exakte quantitative Analyse bringen, da andererseits die Hydrolysegeschwindigkeiten für die genannte Theorie sprechen.²⁴

PRÄPARATIVE AUFARBEITUNG VON POLYAMIDEXTRAKTEN

Bei der präparativen Aufreinigung des Ringoligomerengemisches führte unsere papierchromatographische Methode zu einer wesentlich erhöhten Genauigkeit bei der Prüfung des Erfolgs der Trennungsoperationen und der Reinheitskontrolle der verschiedenen Fraktionen. Diese waren bisher, nur durch Bestimmung des Schmelzpunktes und der Kristallform möglich, die sich z.T. kaum voneinander unterscheiden und deshalb nicht, sowohl das erste Anhaltspunkte geben können. Die Kristallform, z.B. sowohl das Tetra- wie das Pentamid in der Kristallform der Blättchen; die Schmelzpunkte liegen bei 100°C und 105°C. Die Umwandlung der Blättchen in Kristalle, gut kristallisierten Ringoligomeren in präparativen Massstab und papierchromatographisch rein Zustand ermöglicht.

grapsin reihen zu, es erfolgte im Prinzip nach der früher von uns angegebenen Methode¹ durch fraktionierte Kurzwegdestillation im Hochvakuum und fraktionierte Kristallisation, die damals zum ersten Mal zu einer systematischen Auftrennung geführt hatte. Wir fanden nun, dass nach Entfernung des leicht flüchtigen Di- und Triamids aus dem schwersten bleichen Kristalliten bei 290° Badtemperatur und 10–4-Torr cyclohexisches Tetrameres quantitativ abdestilliert werden kann, während der Rückstand durch Kristallisation aus Wasser papyrographisch reines Pentameres in grossen quadratischen Blättchen lieferte. Darüber wurde bereits kurz in Vorträgen von uns sowie unabhängig von H. Zahn berichtet.²

Eine weitere neue Möglichkeit zur Isolierung der reinen Ringamide besteht nunmehr in der Übertragung unserer pyrographischen Methode in den präparativen Massstab. Die Trennung ist hier sehr viel einfacher und wirksamer und gestattet ausserdem eine Reinigungswasser aus den hochgliedrigen cyclischen Hexamids und Heptamids, grossen Ringen mit 42- bzw. 49 Ringatomen. Natürlich haben wir auch das ringförmige Pentamere sowie die niederen Oligomeren leicht auf diese Weise isolieren können.

POLYMERISATION DER RINGOLIGOMEREN

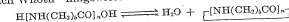
Das Auftreten dieses viellockigen Rings ist keineswegs durch thermische Zersetzung während der Polymerisation zu erklären, vielmehr müssen sie aus dem Lactam-Polymer-Gleichgewicht einbezogen werden. Wir haben nämlich gefunden, dass unter den Bedingungen der Lactam-Polymerisation, d.h. bei Temperaturen oberhalb 200° und unter Zusatz von Wasser, sich alle Ringe in kettenförmige Oligomere und Polymere überführen lassen und dass diese Polymerisation wie das Caprolactams zu einem Gleichgewicht führt. Im Gleichgewichtszustand liegen neben dem Monomeren also auch die linearen, cyclischen und cyclischen Oligomeren und Polymere vor. Nachweisen haben wir dabei in jedem Fall papierchromatographisch α -Aminocapronsäure und lineares Di- bis Tetramid (sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser als Lösungsmittel³); Nihydrin als Entwickler) sowie Caprolactam und cyclisches Di- bis Oktamid. Die Polymerisation erfolgt allerdings viel langsamer als die der linearen Oligomere. Am besten gelingt es, die Polymerisation von Benzoxazol-2-on beim Caprolactam durch Zugabe von Wasser zu beschleunigen. Am besten geeignet ist Natriumhydroxyd unter vermindertem Druck und wasserfreien Bedingungen entsprechend dem entgegengesetzten Vorgang der Schnellpolymerisation.

Dagegen besitzen die Ringamide beim Erhitzen unter strengem Feuchtigkeitsschluss hohe Stabilität und gehen erst nach mehreren Stunden bei Schmelztemperatur—beim D-Meren bei 350°—unter teilweiser Zersetzung in Polyamid und Caprolactam über, wahrscheinlich unter dem Einfluss des Alkaligehalts des Glases. Unter ihnen ist das Dimere weitaus am stabilsten; mit steigender Glicolderzahl scheint die Beständigkeit abzunehmen. Diese besonders hohe Stabilität des Dimeren ist auch schon Schlack²² aufgefallen; sie tritt auch bei chemischen Umsetzungen, wie Hydrolyse²³ oder Acylierungen,²⁴ stark in Erscheinung.

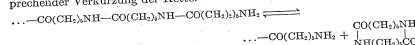
BILDUNGSMECHANISMUS DER RINGAMIDE

Für die Entstehung der Ringoligomeren bei der Caprolactam-Polymerisation müssen damit die gleichen Mechanismen gelten wie für die Bildung der linearen Polyamide.

Nach dem Polykondensationsmechanismus²³ sollten die cyclischen Oligamide in Gleichgewichtsreaktionen durch Wasserabspaltung und Ringschluss aus den linearen Amiden gleichen Polymerisationsgrades gebildet werden, also entsprechend der wechselseitigen Umwandlung von Caprolactam und Aminocapronsäure, worauf zuerst Schlaack und Kunz,⁷ später auch Wiloth²⁴ hingewiesen haben.



Ein weiterer Weg besteht in einer cyclisierenden Abspaltung von Aminocapronsäureresten vom Kettenende eines hochmolekularen Polyamids her, beispielsweise also unter Abspaltung des cyclischen Dimeren und entsprechender Verkürzung der Kette.



Für den Fall der Abspaltung von "monomeren" Caprolactam hat erstmalig A. Matthes²⁶ diese Reaktionsmöglichkeit erwähnt ("Einrollungstheorie"), für die Bildung der höheren Ringe haben wir diese Bildungsweise bereits vor zwei Jahren diskutiert.²⁷ Sie entspricht der zuerst von Flory²⁸ vorgeschlagenen und von Hermans²⁹ nachgewiesenen "Polyaddition" von Caprolactam an vorhandene Ketten bei der Lactampolymerisation und stellt chemisch gesehen eine Uamidierung unter Einwirkung von Endgruppen dar.

In der aufgestellten Gleichung ist die Abspaltung von Aminoäure der Kette her formuliert, also gemäss der Angabe Willöts³⁰ dass der Lactamanbau an lineare Amide an der Aminogruppe erfolgen soll. Jedoch ist prinzipiell auch eine entsprechende Reaktion vom Carboxylende her in Betracht zu ziehen, da eine analoge Umsetzung beim Erhitzen von Aminosäuren, peptiden von Δ -Aminosäuren, die an der NH_2 -Gruppe blockiert waren, unter Abspaltung von Diketopiperazinen von Schramm³¹ nachgewiesen wurde.

Ein ebenfalls denkbarer endgruppenkatalysierter reversibler Abbau von tauch zwischen zwei benachbarten Ketten, also eine Umwandlung in zwei Amidgruppen untereinander, der ebenfalls zu zwei nach Wölke¹⁰ praktisch aufeinanderfolgenden Schritten führen könnte, ist nachfolgend bei Polymerisationsbeginn im Überschuss des Wasserstoffperoxids als ein bedeutungsloses ein. Überraschend ist, dass die Polymerisation bei Polymerisationen von reinen α -Ketoestern Verbindungen bleibt das Auftreten der größten Ringe nach 35, 42, 49, 56 und 63 Ringatomen, wenn auch in geringerer Ausbeute. Nach H. Krebs¹¹ lässt sich aber die Bildung auch sehr kleiner Ringe einleuchtend erklären, wenn man annimmt, dass diese sich aus zwei parallel liegenden Ketten teilen bilden, wie sie auch in Polymeren schmelzen infolge der möglichen Wasserstoffbrücken-Bindung vorliegen.

STAT

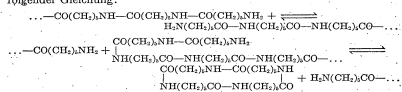
STAT

STAT

STAT

können. Dadurch kann es zu einer bevorzugten Entstehung solcher grossen Ringe kommen, die ausgehend von verteilten Fadenmolekülen viel weniger wahrscheinlich ist. Es wird also die Zahl der rotationsfähigen Stellen in den Ketten verringert, ähnlich—wenn auch in geringerem Ausmass—wie beim "Prinzip der starren Gruppen"¹³ (Benzolkernel), das zur Bildung von beträchtlichen Mengen z.B. des cyclischen Dimeren bei der Polykondensation des Isophthalsäureglykolesters führt. Auch H. A. Stuart hebt die vorhandene Parallelisierung in Schmelzen von Fadenmolekülen mit polaren Gruppen und Tendenz zur Wasserstoffbrücken-Bildung hervor.¹⁴

Danach lässt sich die Bildung der Ringoligomeren am einfachsten durch zwei aufeinanderfolgende Ummidierungsreaktionen erklären, entsprechend folgender Gleichung:



Diese Bildungsweise erklärt auch sehr gut den nur wenig unterschiedlichen Gehalt des Polymerisats an Tri-, Tetra- und Pentameren, sowie andererseits an Hexa- und Heptameren, während auf Grund statistischer Betrachtungen der Anteil der Ringe mit steigender Gliederzahl viel stärker abnehmen sollte.

Zur Entstehung der Ringoligomeren siehe auch die Vorträge von P. H. Hermans sowie S. Smith auf dem Internationalen Symposium über makromolekulare Chemie 1957.

Herrn Professor Dr. W. Langenbeck gilt mein Dank für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Dem Tätigkeitskreis Kunstseidenwerk Schwarza, besonders Herrn Dr. H. Sauer, danke ich für die Überlassung von Caprolactam-Polymerisaten.

Literaturverzeichnis

- (1) W. H. Carothers u. F. J. van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4714 (1933).
- (2) O. Bayer, *Ann.*, **549**, 286 (1941).
- (3) S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach, und W. B. Robinson, *J. Polymer Sci.*, **12**, 406 (1954).
- (4) C. E. Berr, *J. Polymer Sci.*, **15**, 591 (1955).
- (5) H. Zahn, P. Miró, und P. Schmidt, *Chem. Ber.*, **90**, 1411 (1957); C. J. Brown, A. Hill, und P. V. Yous, *Nature (London)*, **177**, 128 (1956).
- (6) W. H. Carothers u. F. J. van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 314 (1930); W. H. Carothers, J. A. Arvin, u. G. L. Dorrough, *ibid.*, **52**, 3292 (1930); J. W. Hill u. W. H. Carothers, *ibid.*, **55**, 5501 (1933); E. W. Spangnagel u. W. H. Carothers, *ibid.*, **87**, 929 (1935); **58**, 654 (1936).
- (7) P. Sellack und K. Kuns in *Chem. Textilfasern, Filme und Folien*, herausg. von R. Pannemer, Verlag Enke (Stuttgart), 1952, S. 629 ff.
- (8) K. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **19**, 171 (1944); **21**, 63 (1949).
- (9) P. H. Hermans, *Rec. trav. chim.*, **72**, 798 (1953).
- (10) J. Rothe und M. Rothe, *Chem. Ber.*, **88**, 284 (1955).
- (11) M. Rothe und F.-W. Kunitz, *Angew. Chem.*, **68**, 414 (1956); *Ann.*, **609**, 88 (1957); vgl. dazu die Peptidcyclisierungen von Thio- und Nitrophenylestern von G. W. Kemmer und J. M. Turner, *Chemistry & Industry*, 1955, 902; und von R. Schweser, B. Iselin, W. Rüttel, und P. Sieber, *Helv. chim. Acta*, **39**, 872 (1956); sowie R. Schweser und P. Sieber, *Angew. Chem.*, **68**, 518 (1956); *Helv. chim. Acta*, **40**, 624 (1957). Siehe auch H. Zahn.⁹⁾
- (12) O. Fukumoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 169 (1956); vgl. O. Fukumoto, *J. Polymer Sci.*, **22**, 263 (1956).
- (13) H. Jacobson und W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).
- (14) Th. Wieland und H. Bernhard, *Ann.*, **572**, 190 (1951); K. A. Boissonnas, *Helv. chim. Acta*, **34**, 874 (1951); J. R. Vaughan, Jr., und R. L. Osato, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 676 (1952).
- (15) M. Rothe, *Über die Synthese der cyclischen Oligomeren des Caprolactams*, Leipzig, 17.10.1956, Tagungsbericht der Chem. Gesellschaft (DDR) 1956; H. Brüning, Dipl.-Arzt, Universität Halle.
- (16) G. W. Anderson, J. Blodinger, und A. D. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5309 (1952).
- (17) S. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1382 (1954).
- (18) H. Zahn und E. Rexroth, *Z. anal. Chem.*, **148**, 181 (1955).
- (19) H. Zahn und H. Woll, *Mitteil. Textilber.*, **32**, 317 (1951); H. N. Ryden und P. W. G. Smith, *Nature (London)*, **169**, 922 (1952); F. Reinhold und W. Hoppe, *Naturwiss.*, **40**, 221 (1953); *Chem. Ber.*, **87**, 1103 (1954).
- (20) H. Zahn, *Gross Ringe in Polymeriden*, Freiburg i.Br., 8.3.1957, Makromolekulares Colloquium; vgl. *Angew. Chem.*, **69**, 270 (1957); *Angew. Chem.*, **68**, 617 (1956).
- (21) D. Heikens, *Rec. trav. chim.*, **75**, 1199 (1956).
- (22) Vgl. dazu die Vorträge M. Rothe,¹¹⁾ H. Zahn,⁹⁾ und M. Rothe *Polymerization der linearen und cyclischen Oligomere der ε-Aminocapronsaure*, Rostock, 24.5.1957, Chem. Gesellschaft (DDR), Mitteilungsblatt 5, Mai 1957, S. 71.
- (23) P. Sellack, Persönliche Mitteilung.
- (24) P. H. Hermans, *Nature (London)*, **177**, 127 (1957).
- (25) F. Wiloth, *Z. physik. Chem., Neue Folge*, **5**, 66 (1955).
- (26) A. Matties, *Makromol. Chem.*, **5**, 197 (1950).
- (27) I. Rothe, Dissertation, Universität Halle, 1955.
- (28) P. J. Flory, *Chem. Rev.*, **39**, 137 (1946).
- (29) P. H. Hermans, *J. Appl. Chem.*, **5**, 493 (1955).
- (30) F. Wiloth, *Z. physik. Chem., Neue Folge*, **11**, 78 (1957).
- (31) G. Schramm und I. Leube, *Makromol. Chem.*, **13**, 117 (1954).
- (32) H. Krebs, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- (33) W. Baker, *J. Chem. Soc. (London)*, **1951**, 200, 201, 209, 1114, 1118; **1952**, 1443, 1447, 1492, 2091, 3163.
- (34) H. A. Stuart, *Physik der Hochpolymeren*, Band III, S. 16, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.

Zusammenfassung

Bei der Caprolactam-Polymerisation entstehen ungefähr 3% an niedermolekularen cyclischen Oligomeren des Caprolactams, über deren systematische Bearbeitung umfassend berichtet wird. Wegen ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften und schwierigen Identifizierbarkeit (keine Endgruppen!) wurden zunächst authentische Präparate der polymerhomologen Ringamide als Vergleichssubstanzen hergestellt. Dazu wurden schrittweise mehrere Aminocapronsäure-Ester nach den Methoden der Peptidsynthese nach Überführung in geeignete Derivate unter Anwendung des Zieglerischen Veredlungsprinzips auf einstufigem Wege cyclisiert. Der Ringschluss gelang dabei durch intermolekulare Aminolyse verschiedener energiereicher Peptidester sowie neuartig mit Hilfe von Tetraäthylpyrophosphat und durch Kondensation der Peptid-Chloride bei Gegenwart von tert. Amis. Zur Analyse von Polycaprolactam-Extrakten wurde mittels der so gewonnenen Testsubstanzen ein neues pyrographisches Verfahren ausgearbeitet, das eine Trennung aller polymerhomologen Ringamide bis mindestens hinauf zum Nonameren gestattet. Mit seiner Hilfe gelang der Nachweis von 5 neuen Ringoligomeren, nämlich des cyclischen Penta- bis Nonameren (63 Ringtone) des Caprolactams, in Polymeriden, die durch Polymerisation von Caprolactam in Gegenwart von Wasser oder auch von metallischem Natrium unter Feuchtigkeitsschluss, gewonnen waren. Der Gehalt des Polymerisats an Ringen sinkt mit steigender Gliederzahl von Dimeren bis zum Nonameren. Die präparative Auftrennung des Ringamidge-misches erfolgte nach zwei Methoden. Die Isolierung aller Ringe vom Diamid bis zum Pentamid in pyrographisch reiner Form gelang durch fraktionierte Kurzwegdestillation in Hochvakuum und fraktionierte Kristallisation; eine neue Methode zur Isolierung auch der höheren Ringe besteht in der präparativen Pyrographie und führte zur erstmaligen Gewinnung des Hexa- und Heptamids aus Polymerisaten. Die Ringstruktur aller Verbindungen folgt zwingend aus der Analyse, der Abwesenheit von Endgruppen und den übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften (Pflüchtigkeit, Molekulargewichtbestimmung, Röntgenspektrum, Pyrographie) mit den synthetisch erhaltenen Produkten. Alle Ringamide besitzen beträchtliche Stabilität beim Erhitzen unter Feuchtigkeitsschluss. Auf Wasserzusatz tritt erwartungsgemäss Polymerisation ein unter Bildung aller möglichen linearen und cyclischen Monomeren, Oligomeren und Polymeren. Als mögliche Bildungsmechanismen werden Kondensations- und Ummidierungsreaktionen diskutiert. Als mögliche Bildungsmechanismen werden Kondensations- und Ummidierungsreaktionen diskutiert. Als mögliche Bildungsmechanismen werden Kondensations- und Ummidierungsreaktionen diskutiert.

Discussion

V. V. Korshak (Moskau): Wie grosse Ringe könnte man unter Anwendung der beschriebenen synthetischen Methode erhalten?

M. Rothe (Halle): Die Schwierigkeiten bei der Synthese sehr grosser Ringamide mit hohen Molekulargewichten liegen bereits in der Gewinnung einheitlicher linearer Ausgangsmasse entsprechender Kettenlänge. Hierbei ist nämlich die Abtrennung der niedermolekularen Ausgangs- und Nebenprodukte der Peptidsynthese nicht mehr möglich bzw. inwieweit, so dass Grünsche entstehen.

Ausserdem sollte aus kinetischen Gründen die Ringschlusswahrscheinlichkeit mit steigender Kettenlänge abnehmen.

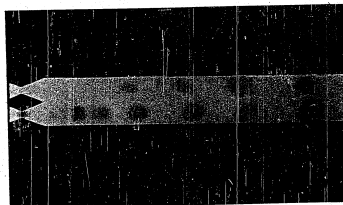


Abb. 1. Papierchromatographische Analyse der Ringoligomeren des Caprolactams. Papier: Schleicher-Schüll 2045 B; 13 Std. Durchlauf-Chromatogramm. Lösungsmittel: 186 Vol.-Tle. Tetrahydrofuran; 14 Vol.-Tle. Petroläther (Kp. 100–105°); 10 Vol.-Tle. Wasser. Entwicklung: 7 Min. Ck, 5 Min. Luft, 10 Sec. NH₃; Tolidin/KJ. Ringoligomere von unten nach oben: rechts: cycl. Diamid bis Pentamid; links: cycl. Diamid bis Nonamid, am Start lineare Oligamide.

Über raman- und ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Hochpolymeren

A. SIMON, M. MÜCKLICH, D. KUNATH, und G. HEINTZ, Institut für organische und anorganische technologische Chemie, Technische Hochschule, Dresden, Deutsche Demokratische Republik

Bekanntlich werden bei der Wechselwirkung von Licht (elektromagnetischer Strahlung) mit Substanz Molekül-Schwingungen und -Rotationen angeregt, die bei absorbierender Materie in der Infrarot-Spektroskopie (IR) bzw. bei streuender Materie im Raman-Effekt (RE) die gleichen Molekülbewegungen durch Absorptionsbanden bzw. verschobene Linien zur Beobachtung bringen. Für das Auftreten einer Ultrarotabsorption ist entscheidend, dass sich bei der entsprechenden Molekülbewegung das Dipolmoment, beim Zustandekommen einer Ramanfrequenz die Polarisierbarkeit α mit dem Kernabstand z , also da/dz ändern. Aus diesem Grunde zeigen z.B. die elementaren zweiatomigen Gase kein Infrarot-, wohl aber ein Raman-Spektrum. Diese Verschiedenheit des Anregungsmechanismus ist eine der Hauptursachen dafür, dass sich beide Methoden wesentlich ergänzen. Bei den folgenden Untersuchungen war es deshalb unsere Nebenabsicht, die gegenseitige Ergänzung der zwei Verfahren hervorzuheben. Wie die spektroskopische Literatur über Hochpolymere ausweist, dominiert hier die IR-Methode, was seinen Grund darin hat, dass die experimentellen Schwierigkeiten beim RE der Hochpolymere meist erhebliche sind, während die IR-Methode vor allem bei amorphen Hochpolymeren viel geringere präparative Vorarbeit (Lösungen, Film, KBr-Pille) erfordert und vollautomatisch arbeitet. Die größte Schwierigkeit bei der Raman-Untersuchung hochpolymerer Substanzen beruht auf der durch spezifische technische Verunreinigungen hervorgerufenen starken Untergrundschwächung. Unsere Untersuchungen zeigen, dass letztere bei sehr sorgfältiger Präparation der Proben bzw. entsprechender Führung der Polymerisation weitgehend unterdrückt werden kann. Handelt es sich, wie in der anorganischen Chemie meist, um Untersuchungen im wässrigen Medium, so sind RE-Aufnahmen viel leichter durchzuführen als IR-Messungen mit ihren breiten Wasserbanden, die bei Hochpolymeren infolge Assoziation häufig noch eine Verbreiterung erfahren, so dass Einzelheiten verloren gehen und z.B. die C—H-Valenz-Frequenzen nicht mehr beobachtet werden können. Hinzu kommt, dass man in der IR-Spektroskopie für verschiedene Wellenlängenbereiche verschiedene Prismen- und Gittermaterialien einsetzen muss, während der RE mit Glasprismen und Kavitäten das ganze Spektrum und auch den Teil unter 400 cm^{-1} mit einer Aufnahme liefert, wiewohl letzterer beim IR einen größeren Aufwand (Cäsiumhalogenidprismen bzw. Gitter oder besonders empfindliche Empfänger) erfordert, ganz abgesehen davon, dass bei der Auswertung oft zahlreiche Oberund Kombinationsstöne, die im RE kaum beobachtet werden, stören. Dass symmetrische Schwingungen im IR verloren gehen, muss nicht auf Verbotensymmetrie beruhen, sondern auf einer Momentänderung beruhen, wie man z.B. am Phosphoroxypyridinid zeigen kann. Für dieses Molekül mit der Symmetrie C_{2v} gibt es keine Alternativ-Verbote. Trotzdem werden im vorliegenden Falle, weil die Momentänderungen sich bis auf einen kleinen Betrag in Richtung der Achse wegheben, die symmetrischen Valenzschwingungen γ -P-N in IR nicht beobachtet, während sie als totalsymmetrische P-N-Schwingungen im RE eine sehr starke Linie erzeugen.

Für die Entwicklung neuer hochmolekularer synthetischer Stoffe mit spezifischen Eigenschaften ist die Kenntnis des molekularen Aufbaus von ausschlaggebender Bedeutung. Wir haben, um die Eignung der bisher als kaum anwendbar bezeichneten Methode des RE zu demonstrieren, Polyvinylacetat, Polymethylacrylat und deren wässrige Lösung sowie Polymethylacrylsäureäthylester mit beiden spektroskopischen Methoden untersucht und das Raman-Spektrum des Polystyrols zu Vergleichszwecken nochmals aufgenommen.

Obgleich es sich bei den vorstehend genannten Substanzen um durch radikalische Polymerisation entstandene Riesenmoleküle handelt, bei denen die Gesamtzahl der zu erwartenden Schwingungen $3 \cdot N - 6$ (N = Anzahl der Atome des Moleküls) betragen sollte, resultieren sehr einfache, den Monomeren ähnliche Spektren. Wir haben die fortschreitende Polymerisation einer Vinylacetatprobe durch Stehen am Tageslicht über 1 1/2 Jahre spektroskopisch verfolgt; das Spektrum des Polymeren trat allmählich ohne Übergang neben dem des Monomeren auf und löste dieses schließlich ab. Die an sich überraschende Tatsache, dass der Polymerisationsgrad auf die Spektren ohne Einfluss ist, war nach den bei den Paraffinen erhaltenen spektroskopischen Ergebnissen zu erwarten. Mit steigender Kettenlänge werden deren Spektren immer ähnlicher und schließlich identisch. Das weiterhin bei Polymerisation in Lösung unter Druck oder im UV-Licht oder mit Katalysator wechselnder Menge oder bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 100° oder auch bei den Lösungen von Polyvinylacetat bzw. Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln stets identische Spektren entstanden und auch die der Lösungsmittel keine Veränderungen erführen, lässt Zweifellos Schlüsse zu: (1) Es können beim Polyvinylacetat und Polystyrol praktisch keine zwischenmolekularen Kräfte vorhanden sein. (2) Das Aufbauprinzip muss trotz der so verschiedenen Vorbehandlung bei radikalischer Polymerisation stets das Gleiche sein (polymerhomologe Reihen).

Die Ansicht, dass die Monomeren bei wechselnder Polymerisationstemperatur bzw. beim Arbeiten mit und ohne Katalysator Produkte ergeben, die strukturell verschieden sind, lässt sich durch die Spektren nicht bestätigen. Wir belegen das an ca. 50 verschiedenen Ansätzen. Einschränkend muss dazu gesagt werden, dass die Empfindlichkeit des RE zwischen 1 und 5% liegt.

Ganz allgemein kann man feststellen, dass das Spektrum z.B. des Vinylacetats sich aus den Frequenzen der Vinyl- und der Acetatgruppe zusammensetzt:

Frequenzen der Vinylgruppe cm^{-1}	Frequenzen der Acetatgruppe cm^{-1}
1205 1372 oder 1388 1647	463 637 849 1432
3048 3126	1758 2941 2998 3023
und wahrscheinlich auch 870 952 u. 3004	

In den folgenden, Figuren 2 und 3, wird für das monomere und polymere Vinylacetat und das monomere und polymere Styrol eine Zuordnung der einzelnen Linien in Analogie zu ähnlichen oder sonst irgendwie geeigneten Verbindungen—insbesondere den Paraffinen nach Brown, Sheppard und Simpson—mitgeteilt. Die nähere Begründung für diese Zuordnung werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

Die nächste, Figur 4, enthält die Spektren von monomeren und polymeren Vinylacetat und Styrol untereinander abgebildet. Durchweg zeigen die Spektren der Polymeren gegenüber den Monomeren Linienverbreiterungen. Die für die vinylische Doppelbindung charakteristische

Frequenz bei 1647 cm^{-1} im Vinylacetat, 1630 cm^{-1} im Styrol, 1636 cm^{-1} in der Acrylsäure (und 1648 cm^{-1} in Acrylsäureäthylester) ist bei allen Monomeren die stärkste Linie, wie Figur 5 ausweist. Sie verliert in dem polymeren Vinylacetat und Styrol stark an Intensität, um bei der Polyacrylsäure und deren Äthylester völlig zu verschwinden. In Übereinstimmung mit der Feststellung, dass in der Polyacrylsäure spektroskopisch keine Doppelbindungen mehr beobachtet werden konnten, stehen die Versuche, den Gehalt an Doppelbindungen durch Titration zu bestimmen. Wir fanden nach der Brommethode, die wir an den monomeren Acrylsäuren testeten, bei einer 50%igen wässrigen Polyacrylsäure 0,14% und bei einer 100%igen im Block polymerisierten 0,24% Doppelbindungen. Nach der Dialyse zeigten diese Produkte titrimetrisch keine Doppelbindungen mehr und waren gegen das Bayer'sche Permanganat reagens beständig.

In Übereinstimmung mit dem Rückgang der oben erwähnten C=C-Doppelbindungenfrequenz ist auch die Intensität der CH-Deformations- und Valenzfrequenzen der Vinylgruppe in den Polymerisaten entsprechend vermindert. In allen Fällen geht die Polymerisation unter Aufhebung der Doppelbindung der Vinylgruppe vor sich, und man muss erwarten, dass Ketten entstehen, die den Paraffinen entsprechen. In der Figur 5 sind die Kettenfrequenzen der festen α -Paraffine und α -Olefine den Frequenzen des monomeren und polymeren Vinylacetats, Styrols und der Acrylsäure und asymmetrische Valenzfrequenzen der CH₂-Gruppe neu in Erscheinung tretend. Weiterhin beobachtet man im Gebiet der C—C-Valenzfrequenzen neue Linien, die einer paraffinischen Struktur zugeordnet werden können. Bemerkenswert ist noch die Deformationsfrequenz bei 1298 cm^{-1} , die entsprechend der Tatsache, dass sie sowohl den CH-Frequenzen der Olefine wie auch der Paraffine angehört, in beiden auftritt, jedoch in den Olefinen durchschnittlich mit der Intensität 10 und in den Paraffinen mit der Intensität 3. Dementsprechend geht die Intensität beim Vinylacetat/Polyvinylacetat von 8 auf 1/2, beim Styrol/Polystyrol von 2 auf 1/2 zurück, um bei der Acrylsäure/Polyacrylsäure zu verschwinden, so dass die in den Polymeren auftretende Linie 1298 cm^{-1} wegen ihrer geringen Intensität bevorzugt einer CH-Gruppe zugeordnet werden muss. Besser als beim Vinyl- und Polyvinylacetat lassen sich die im Spektrum bei der Polymerisation auftretenden Veränderungen bei der Acrylsäure und Polyacrylsäure übersehen, da hier im Monomeren CH₂-Gruppierungen fehlen.

Die bereits festgestellte Tatsache, dass die Doppelbindungenfrequenz beim Polyvinylacetat und Polystyrol bei weitgehender Polymerisation noch sichtbar bleibt (auch beim Polyvinylchlorid stellen Bier und Krämer im IR noch Doppelbindungen fest) ist meistens mit einem Gehalt an eingeschlossenen Monomeren erklärt worden; diese Doppelbindungen könnten aber auch einen echten Bestandteil der Polymeren darstellen. Um hier eine Entscheidung herbeizuführen, haben wir versucht, Polyvinylacetat durch Umfallen von Monomeren zu befreien.

Nun haben monomeres und polymeres Vinylacetat zwei verschiedene C=O-Frequenzen (a) 1758 cm^{-1} und (b) 1738 cm^{-1} , wie die folgende, Figur 7, ausweist. Es handelt sich hier um das Photogramm eines im Verlauf von 1 1/2 Jahren bei Zimmertemperatur polymerisierten Vinylacetats, das vom flüssigen allmählich in den plastischen Zustand überging. Die entsprechenden Spektren wurden in Abständen von einigen Monaten aufgenommen. Im ersten Photogramm, welches das Spektrum des Monomeren darstellt, sind unter den stärksten Linien dieselben die C=O-Bindung bei 1647 cm^{-1} und die des Monomeren eigentliche C=O-Frequenz 1758 cm^{-1} zu erkennen. Das nächste Photogramm 2 zeigt den Rückgang der C=O-Doppelbindungenfrequenz bei einseitiger Polymerisation und neben der C=O-Frequenz 1758 cm^{-1} (hier 1761 cm^{-1}) das Auftreten der C=O-Frequenz des polymeren Vinylacetats bei 1738 cm^{-1} , die hier schon stärker ist, als die des Monomeren. Im dritten Photogramm sind 1647 cm^{-1} und die C=O-Frequenz des polymeren Vinylacetats fast gleich stark und die monomere C=O-Frequenz um 1760 cm^{-1} ist nicht mehr beobachtbar. Wegen auftretender Untergrundschwächung, die durch allmählich einsetzende Bleibildung verursacht wurde, konnte der weitere Verlauf der Polymerisation an dieser Probe spektroskopisch nicht mehr verfolgt werden. Wir zeigen deshalb im vierten Photogramm ein bei 100° im Block hergestelltes Produkt, das den weiteren Anstieg der Intensität der C=O-Frequenz 1738 cm^{-1} bei weitgehender Abspolymerisation zeigt. Überraschend ist bei, dass die C=C-Doppelbindungenfrequenz deutlich beobachtbar noch vorhanden ist.

Für gewöhnlich wurde solange umgefällt, bis die monomere C=O-Frequenz 1758 cm^{-1} nicht mehr sichtbar war. Das umgefällte Produkt wurde dann fraktioniert, die einzelnen Fraktionen in Lösung spektroskopiert und der Schwärzungsquotient $C=C/C=O$ bestimmt. Die Molekulargewichte der Fraktionen wurden viskosimetrisch nach Staudinger ermittelt. Die nächste, Figur 8, zeigt die Schwärzungsquotienten von $C=C/C=O$ als Funktion des Molekulargewichts bezogen auf das Schwärzungsverhältnis im Monomeren. Beim Monomeren ist der aufgetragene Quotient 1,00 und ebenso der Polymerisationsgrad. Mit Zunahme des letzteren sinkt der Wert des Quotienten kontinuierlich, jedoch für Lösungspolymerisationen rascher als für das Blockpolymerisat. Nach Redereck¹ werden bei Polymerisation in Lösung keine Monomeren eingeschlossen, weil erstere dort bis zum völligen Verbrauch des Monomeren verläuft. Das würde für die in Figur 8 dargestellten Präparate verschiedener Lösungspolymerisationen bedeuten, dass der aufgetragene Quotient der Schwärzungsverhältnisse allein ein Maß für die Anzahl der C=C-Bindungen im Makromolekül ist, da anderweit keine C=C-Bindungen mehr vorkommen. Bei den Blockpolymerisaten findet man die Quotientenwerte im allgemeinen höher und zu hoch liegend, d.h. die im Makromolekül vorhandenen C=C-Bindungen sind zahlreicher als bei den Lösungspolymerisaten. Danach ist entweder bei den Blockpolymerisaten noch ein Einschuss von Monomeren vorhanden oder es sind verzweigte Ketten gebildet worden.

Ein technisches Blockpolymerisat (Vinylal 60) enthält nach der folgenden, Figur 9, die Linien des monomeren und polymeren Vinylacetats, also die C=O-Frequenzen 1757 und 1738 cm^{-1} . Es musste mithin noch viel Monomeres vorhanden sein. Nach Umfällung erkennt man in Figur 10 den Schwächerwerden der Linie 1757 cm^{-1} die starke Einwirkung einer Umfällung. Nach nochmaliger Umfällung und Fraktionierung ist die Linie 1757 cm^{-1} des Monomeren, Figur 11 nicht mehr sicher zu erkennen. Trotzdem zeigt der Schwärzungsquotient im Vergleich zu den Lösungspolymerisaten auch bei diesem Vinylal noch einen zu hohen Wert.

Es sei kurz darauf hingewiesen, dass bei einer Verzweigung des Vinylacetats das Auftreten von tertiären C-Atomen sich im RE abzeichnen müsste. Die C—C-Valenzfrequenzen der tertiären C-Atome liegen in vergleichbaren Verbindungen unter anderen zwischen 815 und 850 cm^{-1} . Tatsächlich beobachten wir beim Polyvinylacetat das Auftreten von neuen schwachen Linien in diesem Gebiet. Da in den α -Paraffinen aber Kettenfrequenzen in gleicher Höhe vorhanden sind, ist bei uns ein eindeutiger Schluss nicht zu ziehen. Aus Analogieschlüssen zu den Untersuchungen von Brown, Sheppard und Simpson² folgt, dass das Auftreten einer Frequenz bei ca. 1150 cm^{-1} die sicherste Aussage erlauben würde. Eine solche Frequenz konnte von uns aber nicht beobachtet werden.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Trotz wiederholter Umfällungen und Fraktionierungen, durch die die C=O-Frequenz des Monomeren völlig verschwand, bleiben C=O-Doppelbindungsfrequenzen bestehen. Sie sind also möglicherweise nicht auf einen Gehalt an Monomeren zurückzuführen, sondern ein echter Bestandteil des polymeren Vinylacetats und Styrols. Eine endgültige Entscheidung kann aber erst getroffen werden, wenn die Ultrarotuntersuchungen für die C=O-Bindung mit einem sehr leistungsfähigen Gerät durchgeführt sind. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch, dass die in den Polymeren vorhandenen Doppelbindungen erdständige sein müssen, da sonst eine Verschiebung der Lage der C=C-Frequenz zu erwarten wäre.

Wenn die Untersuchungen beim Polyvinylacetat (die liegen ebenso beim Polystyrol) ergaben, dass keinerlei zwischenmolekulare Kräfte spektroskopisch zu beobachten und zumindest beim Polystyrol auch nicht zu erwarten waren, so lässt sich voraussetzen, dass bei der Acrylsäure Wasserstoffbrücken und zwischenmolekulare Kräfte auftreten würden. Wir haben deshalb die Acryl- und Polyacrylsäure mit dieser Fragestellung untersucht. Acrylsäure bildet im konzentrierten Zustand bevorzugt Doppelmoleküle, wie wir das von anderen Carbonsäuren auch annehmen können (siehe Figur 12). Der dimeren wasserfreien Form schreiben wir eine C=O-Frequenz von 1660 cm⁻¹ zu, der monomeren eine solche von 1725 cm⁻¹. Entsprechend dem Gleichgewicht erscheinen beide im Spektrum, dagegen müsste ihr Intensitätsverhältnis temperaturabhängig sein, was wir auch beobachtet; 1660 cm⁻¹ nimmt mit steigender Temperatur ab und 1725 cm⁻¹ zu. Man findet nun in der wasserfreien Säure noch eine Frequenz bei 1690 cm⁻¹, die allerdings sehr schwach ist, aber beim Verdünnen mit Wasser an Intensität zunimmt. Die Zuordnung dieser Frequenz 1690 cm⁻¹ ist noch nicht gesichert. Cabannes¹¹ findet ähnliche Ergebnisse bei der Essigsäure und schreibt dort die entsprechende Linie der Form B zu, die im Gleichgewicht mit der ringförmigen Struktur steht, jedoch bei Wasserruhesta besonders begünstigt sein soll (s. Figur 12). Wir sind aber der Ansicht, dass bei Wasserruhesta sich die Form 3 bildet und die Frequenzerhöhung der C=O-Frequenz auf 1690 cm⁻¹ durch die Aufhebung der Bindung des binuklearen Ringes (weilgehende Aufhebung der Resonanz) hervorgerufen wird. Diese Form, steht im Gleichgewicht mit dem Monomeren, wodurch das Auftreten der Frequenz 1725 cm⁻¹ verständlich wird. Das nächste Bild, Figur 13, zeigt noch einmal mit einer Strichzeichnung die Vorgänge beim Verdünnen von Acrylsäure mit Wasser. Dass wir es hier durchweg mit Assoziaten konstanter Zähigkeit zu tun haben, zeigt die konstante Lage der Linien bei Änderung der Konzentration. Die Linie 1660 cm⁻¹ geht mit der Verdünnung zurück und verschwindet bei etwa 30% Acrylsäure. Die 1690 cm⁻¹ ist in der wasserfreien Säure ganz schwach, nimmt aber bei Verdünnung sehr zu. Die 1725 cm⁻¹ bleibt relativ konstant. Mit größerer Verdünnung werden die Spektren diffus und schwächere Linien entgehen der Beobachtung. Wenn also bereits in der monomeren Acrylsäure eine starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und zwischen den einzelnen Molekülen feststellbar ist, so müssten auch bei der Polyacrylsäure derartige Effekte auftreten. Die Hauptschwierigkeiten ergeben sich hier bei der Präparation der Proben, vor allem derjenigen von wasserfreier Polyacrylsäure. Schließlich gelang es, aus wasserfreier Acrylsäure mit einem Redoxsystem, bestehend aus Oxymethyl-p-tolylsulfon und Azobisisobutyronitril unter Zusatz von CCl₄ und Bestrahlung mit UV (Hg²⁺ 500) glasklare homogene Stücke von Polyacrylsäure herzustellen, die, wenn auch schwache Raman-Spektren ergaben. Die wässrigen Lösungen ließen sich bedeutend leichter zu glasklaren Proben polymerisieren. Die nächste, Figur 14a und b, zeigt die Messwerte der Frequenzen von Acryl- u. Polyacrylsäure und deren wässrigen Lösungen. Wie man erkennt, war nur von der 60%igen Lösung ein einigermaßen vollständiges Raman-Spektrum zu erhalten, bei der übrigen hatten die Spektren einen zu starken Untergrund. Interessante Veränderungen erkennt man im Gebiet der C=O-Valenzfrequenz.

Wie Figur 15 ausweist, beobachtet man im Spektrum der 100%igen Polyacrylsäure im Gebiet der C=O-Valenzfrequenz eine Aufspaltung gegenüber den wässrigen Lösungszuständen. Interessant ist zunächst die obere Frequenz bei 1741 cm⁻¹. Sie stellt offenbar die Schwingung der nicht-assoziierten C=O-Gruppe dar und rührt von Carboxylgruppen, die nicht dimerisiert sind, her. Ihre Lage ist wesentlich höher, als die entsprechende Frequenz in der monomeren Säure. Dass ist nicht verwunderlich, da jetzt die Konjugation zur Doppelbindung aufgehoben ist. Bei den mono- und polymeren Acrylsäureethylester haben wir dasselbe beobachtet. Auch beim Methacrylsäureethylester findet N. K. Roy¹² den analogen Effekt. Diese hohe C=O-Frequenz ist bisher bei Polycarbonäuren in der Literatur nicht beschrieben worden. Sie ist nach unseren Messungen nur in absolut wasserfreiem Zustand zu beobachten.

Im IR, Figur 16, sieht man in diesem Frequenzgebiet eine breite C=O-Bande, die jedoch selbst bei Trocknung mit P₂O₅ nicht aufspaltet. Erst bei Herstellung einer absolut wasserfreien Polyacrylsäure kann man auch im IR eine Bandenaufspaltung erreichen. Die Herstellung einer solchen wasserfreien Polyacrylsäure geschah durch Polymerisation der Acrylsäure in wasserfreiem CCl₄. Das entstandene weisse Pulver wurde dann mit KBr (3 mg Polyacrylsäure/300 mg KBr) gepresst spektroskopiert. Im Raman-Spektrum findet man nun außer der scharfen, aber schwachen 1741 cm⁻¹ eine sehr breite 1690 cm⁻¹. In Analogie zu den Ergebnissen, die von der monomeren Säure gewonnen wurden, schreiben wir diese Frequenz einer Dimerisierung der COOH-Gruppen zu. Die Verbreiterung dieser Linie im Polymeren führen wir auf Ringspannungen zurück, die es sind. Bei wenig Wasserruhesta (80% Polyacrylsäure und 20% Wasser) verschwinden die beiden C=O-Frequenzen 1741 cm⁻¹ und 1690 cm⁻¹, und es erscheint eine Banden zwischen 1670 und 1740 cm⁻¹ zu beobachten. Diese ist dann nur noch eine breite Bande bei 1715 cm⁻¹ zu beobachten. Wir sind überzeugt, dass wir die Bandenaufspaltung und ihre Diskussion bei der Polyacrylsäure auf Grund des IR-Spektrums nicht hätten führen können, wenn wir nicht die eindeutigen Aussagen des Raman-Spektrums zur Verfügung gehabt hätten. Mit Bezug auf die Ausführung auf Seite 1 konnte man voraussetzen, dass die C=O-Frequenz wegen ihres polaren Charakters im IR sehr stark und im RE schwächer und umgekehrt im RE die C=C-Doppelbindung wesentlich stärker und die polare C=O-Bindung schwächer kommen würde, was dies das Beispiel des Vinylacetats, Figur 17, belegt. Die speziellen Untersuchungen im vorliegenden Falle zeigen deutlich, wie sich beide Methoden ergänzen und im Falle der C=O-Frequenzen der Acrylsäure der RE weit überlegen ist, weil er Molekülstrukturen genau in Form von scharfen, gut getrennten Linien registriert. Wie man aus der IR-Aufnahme, Figur 18, sieht, ist die C=O-Bande in diesem Gebiet sehr komplex. So fehlt die Frequenz bei 1690 cm⁻¹ im IR völlig. Die Frequenz 1660 cm⁻¹ ist höchstens andeutungsweise, während die 1725 cm⁻¹ eine völlig klare Darstellung der drei Frequenzen 1660, 1690 und 1725 cm⁻¹. Erst durch Anwendung beider Methoden war hier eine vernünftige Klärung herbeizuführen.

Nach unseren Ergebnissen können wir über die Struktur der Polyacrylsäure folgendes aussagen:

Bei Zimmertemperatur ist Polyacrylsäure im konzentrierten Zustand weitgehend dimerisiert. In diesem Falle könnte man von einer Vernetzung durch H-Brücken sprechen (siehe Figur 19), die jedoch bei höherer Temperatur weitgehend gelöst wird. Dieses Gleichgewicht ist sicher stark temperaturabhängig, wie wir es auch bei der monomeren Säure finden. Mithin beobachtet man am Erweichungspunkt tatsächlich ein schwach beziehungsweise unvernetztes Produkt, wie es von Jenckel und Bräucker¹³ postuliert wird. Auch die Schwerlöslichkeit von konz. Polyacrylsäure in Wasser bei niedriger Temperatur lässt sich mit dem gleichen Effekt erklären. W. Kern¹⁴ glaubt, für das Unlöslichwerden der Polymerisierte Divinylverbindungen verantwortlich machen zu können, die sich bei der Herstellung der Acrylsäure gebildet haben sollen. Es ist bekannt, dass bereits geringe Mengen von Divinylverbindungen genügen, um weitgehende Vernetzungen zu bewirken. Diese könnten unterhalb der spektroskopischen Erfassbarkeit liegen und der Beobachtung entgehen. Kern¹⁴ macht dann noch wahrscheinlich, dass eine Anhydridbildung während der Polymerisation stattfinden kann. Diese Annahme ist mit spektroskopischen Mitteln zu widerlegen. Wir haben weder bei der monomeren Säure noch bei der Polyacrylsäure Linien oder Banden gefunden, die auf Anhydrid hindeuten. Für Acrylsäureanhydrid sind zwischen 1400 und 1800 cm⁻¹ als stärkste Linien zu erwarten 1634 (8), 1724 + 8 (4b), 1770 + 10 (4b). Vor allen müsste die Linie 1770 cm⁻¹ im Spektrum erscheinen, die wir in keinem Falle nachweisen konnten.

Weiterhin haben wir beobachtet, dass es nur dann möglich ist, die für die Dimerisierung charakteristische Bandenaufspaltung festzustellen, wenn reine wasserfreie Acrylsäure polymerisiert wird. Nachträglicher Wassereinsatz durch Trocknen mit P₂O₅ ergibt keine Aufspaltung. Wir machen deshalb mit allem Vorbehalt die Annahme, dass die H-Brückenbindungen während der Polymerisation nicht nur in beschränktem Umfang gelöst werden. Die Polymerisation würde sich dann wie in Figur 20 dargestellt, auswirken.

Die bereits oben beschriebene Konjugation der C=C zur C=O-Bindung bei der Acrylsäure bedingt eine Depression der C=O-Frequenz. Beim Übergang von mono- zum polymeren Acrylsäureester wäre also (wegen Aufhebung der Konjugation zur C=O-Doppelbindung) ein Anstieg für die C=O-Frequenz zu erwarten, der auch experimentell mit etwa 10 cm⁻¹ gefunden wird. Durch diese Erhöhung wird übrigens die Auffassung von Leuchs,¹⁵ dass in den Polyacrylsäureestern intramolekulare H-Brücken vorhanden sein können, widerlegt, da solche eine starke Depression der C=O-Frequenz bedingen würden. Dass die Aufhebung der Konjugation nicht etwa die zu erwartende Depression durch H-Brücken überkompensieren kann, lässt sich durch das Verhalten der Methacrylsäureester belegen. Hier ist eine solche H-Brücke nicht möglich. (S. Figur 17). Bei der Polymerisation (Aufhebung der Konjugation) müsste nun eine Exaltation der C=O-Frequenz in viel stärkerem Masse als bei den Acrylsäureestern zu beobachten sein. Es tritt aber in beiden Fällen die gleiche Erhöhung (10 cm⁻¹) ein, ein Zeichen dafür, dass in beiden Fällen keine überkompensierten H-Brücken vorliegen können.

Wie aus den vorstehenden Ergebnissen hervorgeht, ist der Raman-Effekt durchaus im Stande, der Ultrarotspektroskopie adäquate, ja gelegentlich noch weitgehend bessere Aussagen für die vorliegenden Probleme zu machen. Es wird also notwendig sein, beide Methoden, die sich auch in den Auswahlregeln ergänzen, wenn irgend möglich gemeinsam nebeneinander einzusetzen. Die ausführlichere Darstellung unserer Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

Literatur

1. Dissertation M. Mücklich, Dresden, 1956.
2. Brown, Sheppard u. Simpson, *Trans. Roy. Soc. London*, A247, 35 (1954). Sheppard u. Simpson, *Quart. Revs. London*, 6, 1 (1950); 7, 19 (1953).
3. Dipl.-Arb. G. Heintz, Dresden, 1957.
4. T. Simanotti u. S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, 17, 1102 (1949).
5. J. Coulbeau u. J. Bader, *Bericht an d. Ges. Chem.*, 46 (1948): Die Raman-Spektren von Olefinen.
6. G. Bier u. K. Krimm, *Kunststoffe*, 46, 498 (1956).
7. Dipl.-Arb. D. Kunath, Dresden 1955.
8. Rederek, E. Bader u. A. Wöhner, *Makromol. Chem.*, 12, 10 (1954).
9. S. Földiart, *Compt. rend.*, 235, 1292 (1952).
10. M. J. Calabrese u. S. Földiart, *Compt. rend.*, 235, 240 (1952).
11. M. J. Calabrese u. S. Földiart, *Compt. rend.*, 235, 1292 (1952).
12. N. K. Roy, *Indian J. Phys.*, 27, 167 (1953).
13. E. Jenckel u. E. Bräucker, *Z. physik. Chem.*, A185, 466 (1946).
14. W. Kern, *Kunststoffe*, 28, 257 (1938).
15. O. Leuchs, *Kunststoffe*, 45, 323 (1955).

Zusammenfassung

Es werden Untersuchungen über Anwendung von chemischen und optischen Methoden (Infrarot- und Raman-Spektren) an monomeren und polymerem Vinylacetat im festen Zustand und in der Lösung durchgeführt. Die unter dem Einfluss der Ägelschicht langsam fortschreitende Polymerisation einer Vinylacetat-Probe wird über 1 1/2 Jahr lang spektroskopisch verfolgt. Es ergeben sich zwei Spektren, das des Monomeren und das des Polymeren, die sich in der Hauptache dadurch unterscheiden, dass die Frequenzen der Vinylgruppe verschwinden und die Kettenfrequenzen der langgestreckten Paraffine in Erscheinung treten. Eine versuchsweise Zuordnung der einzelnen Frequenzen wird mitgeteilt. Das Vorhandensein einer schwachen C=C-Frequenz im Spektrum des polymeren Vinylacetats zeigt an, dass in diesem noch ein geringer Rest an Doppelbindungen vorhanden ist. Um die Frage nach der Herkunft derselben zu klären, insbesondere um festzustellen, ob sie von eingeleitetem Monomeren herühren, werden hochpolymere Vinylacetate durch wiederholtes Lösen und fraktioniertes Fällen gereinigt und erneut spektroskopiert. Trotz Verschwindens der C=O-Frequenz des Monomeren ist jedoch die C=C-Doppelbindungsfrequenz im Spektrum des Polymeren noch schwach andeutend, so dass die Möglichkeit besteht, dass sie nicht von eingeleitetem Monomeren herührt. Dass diese Frequenz ihre Lage nicht ändert, lässt darauf schließen, dass es sich um endständige Doppelbindungen handelt. Vielfache Variation der Bedingungen bei der Polymerisation des Vinylacetats (Polymerisation in Block unter Druck, im UV-Licht, mit Katalysatoren und in Lösung) ergibt, dass stets identische Spektren entstehen, so dass die Auffassung dieses Polymeren stets das gleiche sein muss. Trotz Einsatz wechselnder Mengen an Katalysator kann von einem Einbau derselben in das Molekül im Spektrum nichts bemerkt werden. Die Aufnahmen von Polyvinylacetat und Polystyrol in Lösungsmitteln, die das Spektrum des Polymeren bzw. des Lösungsmittels unverändert wiedergeben, lassen keinen Anlasspunkt für das Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften in diesen Lösungen erkennen. Im Gegensatz hierzu sind in der Acryl- und Polyacrylsäure, von der Raman- und Infrarot-Spektren Aufgenommen werden, zwischenmolekulare Kräfte in Form von Wasserstoffbrücken nachweisbar. Für die Untersuchungen werden sowohl wasserfreie Acrylsäure und Polyacrylsäure als auch deren wässrige Lösungen herangezogen und die bei Zusatz von Wasser entstehenden Strukturen diskutiert. Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei der polymeren Säure eine Assoziation der Carboxyle zu beobachten ist, die der von niedermolekularen Carbonsäuren weitgehend analog zu sein scheint. Die Schwerlöslichkeit der wasserfreien Polyacrylsäure ebenso wie ihr Verhalten am Erweichungspunkt, das den etwas schwach vernetzten Polymeren entspricht, werden aus den spektroskopischen Daten erklärt. Titration ergeben, dass Polyacrylsäure nach der Dialyse keine Doppelbindungen mehr enthält. Die in der Literatur diskutierten Wasserstoffbrücken in den Polyacrylsäureestern können nicht bestätigt werden. Für die Differenz der Erweichungspunkte zwischen Acryl- und Methacrylsäureverbindungen wird die bei den Methacrylsäure vorhandene endständige Methylgruppe verantwortlich gemacht.

Discussion

M. V. Volkenstein (Leningrad): Professor Simon's Raman-Spektren sind ausserordentlich interessant, aber ich glaube nicht, dass die Methode der Raman-Spektroskopie in dem Gebiet der Hochpolymeren zur Zeit der Ultrarotspektroskopie konkurrieren könnte. Für die Raman-Spektroskopie ist es nötig spezielle Proben herzustellen, und als ist auch nicht zur Untersuchung von technischen Polymeren, geeignet solange keine neue Methodik ausgearbeitet wird.

Die grundsätzliche theoretische Frage, die Vibrationspektren der Polymeren angeht, besteht in Folgendem: warum sind die Spektren der Polymeren, trotz der grösseren Zahl der Freiheitsgrade in der Makromolekül verhältnismässig einfach? In der Mitteilung von Vidro und Volkenstein (Abhandl. Akad. Wiss. U.S.S.R., 85, No. 6, 1243 (1952)), wurden die Frequenzen und Intensitäten der Trans-Kettenvalenzvibrationen berechnet und es wurde gezeigt, dass diese Frequenzen unabhängig von der Kettenlänge im Bereich von 800-1200 cm^{-1} liegen. Je nach der Kettenlänge wird dieser Intervall immer mehr aufgefällt, aber, wie aus der Berechnung folgt, besitzen nur die Aminosäureähnlichen Intensitäten, die am Rand dieses Intervalls liegen. Auf diese Art wurden die Erscheinungen am Modell diskutiert.

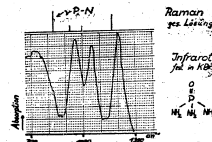


Fig. 1. Raman- und Infrarot-Spektrum des Phosphoroxtriimidids.

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
407	4	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
435	2	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
463	3 v b	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
637	$1/2$	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
707	2	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
849	2 ab	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
879	2 ab	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
952	$1/2$	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
977	2 b	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1139	1 v b	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1216	3	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1260	3	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1372	3	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1388	3	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1432	$1/2$ v ab	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1622	00	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1847	10	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
1758	4	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2041	8	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2008	3	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2023	$1/2$	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2048	2	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2094	1	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
3126	2	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$

cm^{-1}	Int.	Zuordnung	Brown, Sheppard u. Simpson*
368	0 b	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
403	0 b	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
462	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
606	00	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
632	2	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
650	0 v	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
799	$1/2$	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
819	?	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
847	0	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
882	$1/2$ b	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
900	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
942	00	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
975	00	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1094	$1/2$	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1099	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1136	$1/2$ b	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1174	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1227	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1256	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1205	$1/2$	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	
1354	1 b	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	
1379	1 b	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	
1439	3	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
1647	1	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	
1738	3 vr	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2716	000	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2847	0	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2870	1	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2913	?	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2930	3	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2939	4	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2970	?	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
2988	$1/2$	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
3023	$1/2$	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	
3091	000	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	

Figure 2.

STAT

STAT

Cm^{-1}		Raman-Spektrum des Styrols und Zuordnung
212	1	
240	3	
402	0	
443	1 vb	
556	1	
611	2	Phenylgruppe
747	000	
775	0	
810	0	
841	1 vb	Phenylgruppe
908	0	
989	1	$\delta(\text{CH})$ out-of-plane
1009	6	$\delta(\text{CH})$ out-of-plane
1021	$1/2$	Phenylgruppe
1032	1	Phenylgruppe
1157	2	Phenylgruppe
1181	3	
1263	5	
1243	0	
1300	2	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
		$\delta(\text{CH})$ in-plane
1318	3	
1336	1	
1413	5 vr	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
		$\delta(\text{CH})$ in-plane
1450	$1/2$	
1496	2	
1675	3	
1600	8	Phenylgruppe
1630	8	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
		$\nu(\text{C}=\text{C})$
6978	1	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
		$\nu(\text{CH})_{\text{sym}}$
2007	4	Phenylgruppe
		$\nu(\text{CH})$ arom.
8061	5	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
		$\nu(\text{CH})_{\text{asym}}$
3088	2	Phenylgruppe
		$\nu(\text{CH})$ arom.
3147	0	Phenylgruppe
3195	1	$\nu(\text{CH})$ arom.
3298	0	

Cm ⁻¹		Raman-Spektrum des Polyacetyls und Zuordnung	Brown, Sheppard, u. Simpson ¹⁴
347	00	Kohlr. ¹⁴	
400	00		
447	00		
622	1	Phenylgr.	
712	0		
800	00		
845	00	Phenylgr.	
910	000	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$ δ CH out-of-pl.	Kette e
1003	3	Phenylgr.	
1033	1	Phenylgr.	
1158	1	Phenylgr.	Kette f
1184	1	Phenylgr.	
1198	1	Phenylgr.	
1257	000		
1297	1/2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$ δ CH in-pl.	Kette k CH ₂ , Drill o. Ki
1330	1/2		
1409	000	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$ δ CH in-pl.	
1451	1		
1578	0		
1603	2	Phenylgr.	Kette m, CH ₂ Spreiz
1620	0	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$ v C=C	
2850	0		Kette o, CH ₂ sym. Val
2900	0		Kette p CH Val
2930	0/2		Kette q CH ₂ asym. Val
2973	0		Kette r
3001	00	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$ v CH ₂ =sym.	
3054	2	Phenylgr.	v CH arom.
3054	3	Phenylgr.	v CH arom.
3155	000	Phenylgr.	v CH arom.
3257	000	Phenylgr.	v CH arom.

The figure displays four chemical structures, each with labels for specific functional groups or bonds:

- Vinylacetal:** A vinyl group ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) is attached to an acetal group ($-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$). Labels include $\nu(\text{C}=\text{C})$ for the vinyl double bond, $\nu(\text{C}-\text{O})$ for the acetal C-O bonds, and $\nu(\text{C}-\text{H})$ for the vinyl C-H bonds.
- Polyvinylacetal:** The repeating unit of the polymer, showing the vinyl group and acetal group linked by an oxygen atom. Labels include $\delta(\text{CH}_2)$ for the vinyl C-H stretching, $\nu(\text{C}-\text{O})$ for the acetal C-O bonds, and $\nu(\text{C}-\text{H})$ for the vinyl C-H bonds.
- Styrol:** A vinyl group ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) is attached to a benzene ring. Labels include $\nu(\text{C}=\text{C})$ for the vinyl double bond, $\nu(\text{C}-\text{C})$ for the aromatic C-C bonds, and $\nu(\text{C}-\text{H})$ for the aromatic C-H bonds.
- Polystyrol:** The repeating unit of the polymer, showing the vinyl group and benzene ring linked by a methylene group ($-\text{CH}_2-$). Labels include $\delta(\text{CH}_2)$ for the methylene C-H stretching, $\nu(\text{C}-\text{C})$ for the aromatic C-C bonds, and $\nu(\text{C}-\text{H})$ for the aromatic C-H bonds.

Fig. 4. Raman-Aufnahmen von mono- und polymerem Vinylacetat und mono- und polymerem Styrol

[illegible]

Figure 5.

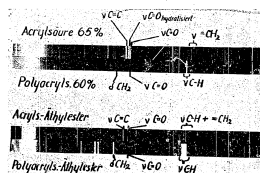


Fig. 6. Raman-Aufnahmen von mono- und polymerer Acrylsäure und mono- und polymerem Acrylsäureäthylester.

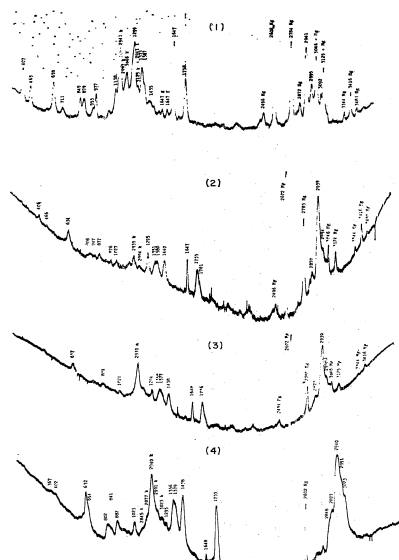
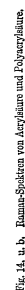
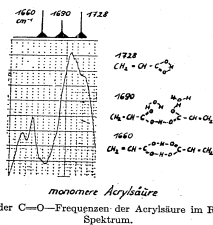
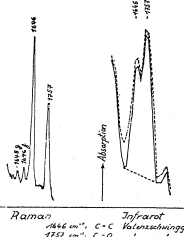
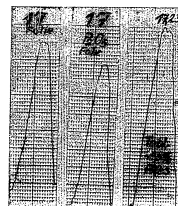
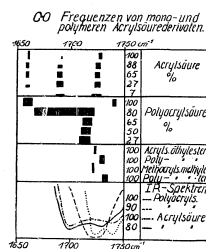
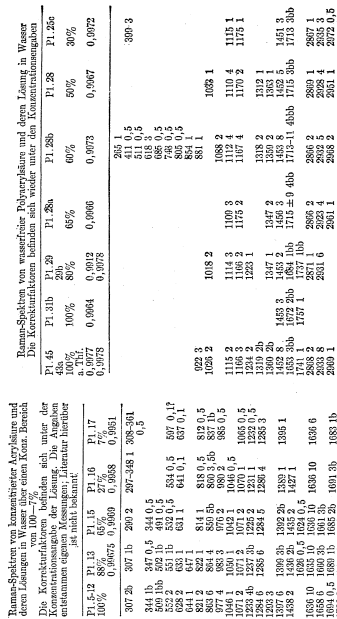
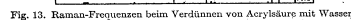
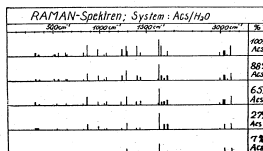
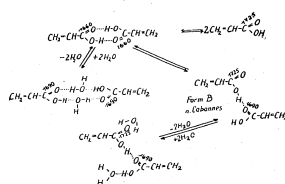
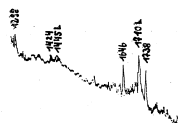
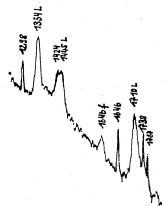
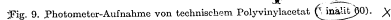
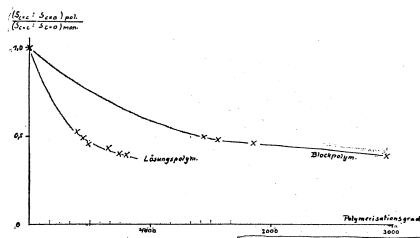


Fig. 7 Photometer-Aufnahmen von polymerisierendem Vinylacetat.



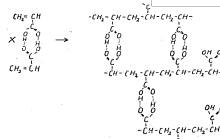


Fig. 19. Dimerisierte Polyacrylamide.

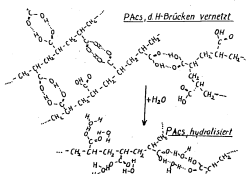


Fig. 20. Strukturen von Polyacrylsäure.

Über den mechanochemischen Abbau von Zellstoff durch Schwingmahlung

H. GROHN, *Organisch-Chemisches Institut der Pädagogischen Hochschule Potsdam, Deutsche Demokratische Republik*

1. STAND DER FORSCHUNG

Der von P. Waentig¹ zuerst 1921 nachgewiesene, von H. Staudinger² und Mitarbeitern bestätigte Mahlabbau von Zellulosefasern wurde von K. Hess, H. Kieselg und J. Gundermann³ sowie von K. Hess, E. Steurer und F. Fromm⁴ und K. Hess und E. Steurer⁵ unter Vermeidung einer Schwingmühle näher untersucht.

K. Hess u. Mitarbeiter fanden, dass die Schwingmahlung von Zellulose und anderen Hochpolymeren neben vorwiegend mechanischen Wirkungen, die zu Gitterdeformationen führen, mechanochemische Bindungsprengungen hervorruft, die als besonderer, rein mechanisch bewirkter Molekülabbau selbständig neben thermischen und chemischen Abbaureaktionen stehen. Auf Grund ihrer Untersuchungen über den Verformungsgrad und Verformungsmechanismus kamen Hess und Mitarbeiter zu der Auffassung, dass die Gitterdeformation durch Mahlen molekularphysikalisch als eine Art "kalten Schmelzens" aufgefasst werden kann. Die Gitterdeformation durch Schwingmahlung wurde nicht nur bei hochmolekularen Stoffen, sondern auch bei einigen niedermolekularen Substanzen, z.B. Rohrzucker, gefunden.

Dagegen wurde die Molekülsplattung durch Schwingmahlung nur bei hochmolekularen Stoffen, nicht jedoch bei Rohrzucker oder Maleinsäure, beobachtet. Hieraus und aus der Auffindung einer Vermahlbarkeitsgrenze schlossen Steurer und Hess, dass für den mechanochemischen Molekülabbau die zwischenmolekularen Kräfte eine gewisse Mindestgröße besitzen müssen, damit eine Beanspruchung des Moleküls durch Stoss zum Valenzbruch führt. Unterhalb dieser Größe vermögen die Moleküle sich gegenseitig zu verschieben und dem Stoss auszuweichen. Die Vermahlbarkeitsgrenze ermittelten Hess und Mitarbeiter durch Langmahlvorversuche in einer Schwingmühle "Vibrator" allem Anschein nach unter Verwendung von Porzellankugeln. Hess hielt es zwar für möglich, dass bei Verwendung stärkerer Stossintensitäten der Kugeln ein weitgehender Abbau möglich sei. Da er jedoch gefunden zu haben glaubte, dass die Dichte des Kugelmateri als (z.B. Porzellan oder Stahl) nur von untergeordneter Einfluss auf die Geschwindigkeit und den Grad des Mahlabbau sei und da er trotz seiner richtigen Anmerkung, dass die Stossarbeit und damit die Abbaugeschwindigkeit bei kleineren Amplituden geringer wird, keine Versuche über den Einfluss der Schwingungsamplitude anstellte, widmeten sowohl Hess als auch spätere Forscher den mechanischen Faktoren keinerlei Aufmerksamkeit.

Die weiteren Untersuchungen über den Mahlabbau von Zellulose durch E. Steurer,⁶ E. Steurer und F. Kahdeger,⁷ P. H. Hermans und A. Weidinger⁸ sowie F. H. Forziati, W. K. Stone,⁹ W. Roven und W. D. Appel¹⁰ betrafen vorzugsweise die Gitterstörung und die Veränderung des Kristallinitätsgrades der Zellulose nach verhältnismässig kurzer Schwingmahldauer. In den letzten Jahren haben N. K. Baranboim¹¹ und A. A. Berlin¹² wertvolle Untersuchungen über die Bedingungen und den Mechanismus des mechanochemischen Abbaus hochmolekularer Stoffe angestellt mit dem Ergebnis, dass der Abbau von kohlenstoffhaltigen Polymeren vorzugsweise nach dem Radikalmechanismus, der von heterokettigen Polymeren nach dem Ionenmechanismus, verlaufen kann. Wird der mechanische Abbau in Anwesenheit von chemisch reaktionsfähigen Stoffen, z.B. Luft oder Wasser, durchgeführt, so können neben dem mechanischen Gucken auch durch mechanische Einwirkung aktivierte chemische Reaktionen z.B. Oxydation oder Hydrolyse, stattfinden. Nachdem H. Grohn¹³ an zahlreichen hochmolekularen Stoffen gefunden hatte, dass Geschwindigkeit und Grad des Schwingmahlabbau durch steigende Schwingungsweite der Mahlgefässe, steigende Dichte des Kugelmateri als und steigendes Gewicht der einzelnen Kugeln erheblich beschleunigt bzw. erhöht und die Vermahlbarkeitsgrenze herabgesetzt werden kann, wurde der mechanochemische Abbau der Zellulose erneut einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

2. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

2.1. Abbaugeschwindigkeit und Abbaugrad

Trocken zerfasertes technischer Sulfitzellstoff mit einem Wassergehalt von 2% wurde in Schwingmühlen unter verschiedenen mechanischen Bedingungen mit 13 mm-Stahlkugeln bis zu 900 Stunden gemahlen. Dabei stieg der Wassergehalt des Zellstoffs während der Schwingmahlung in den ersten 24 Stunden auf etwa 5% an und blieb dann nahezu konstant. Der Abbau wurde durch Messung der Viskositätszahlen in Cuenlösung nach M. Marx¹⁴ verfolgt.

Wie Diagramm 1 zeigt, sind Abbaugeschwindigkeit und Abbaugrad von den mechanischen Bedingungen der Schwingmahlung abhängig. Die Reihe Z 24 wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei geringeren Stossgeschwindigkeiten der Mahlkegel (Stahl, 13 mm Durchmesser) durchgeführt als die Reihe Z 23-22. Während Hess mit Porzellankugeln bei einer Mahldauer von etwa 2000 Stunden einen DP-Wert von ca 30 erreichte, aus dem er auf eine untere Grenze der Vermahlbarkeit bei unendlicher Mahldauer von $DP = 27$ schloss, konnte mit Stahlkugeln nach 900 Stunden ein DP-Grenzwert von 11 erreicht werden.

Um in erster Annäherung einen Einblick in die Kinetik des mechanochemischen Abbaus von Zellstoff zu erhalten, wurde der von A. Matthes¹⁵ eingeführte Begriff des Spaltungsgrades $S = 1/DP$ zur Auswertung der viskosimetrisch ermittelten DP-Werte benutzt. Trägt man die Spaltungsgrade S in Abhängigkeit von der Mahldauer t bis zur Vermahlbarkeitsgrenze in ein doppelt logarithmisches Koordinatensystem ein, so erhält man in recht guter Annäherung für jede Mahlreihe eine Gerade (Diagramm 2), für die man die entsprechende Gleichung ermitteln kann.

Wenn auch zur quantitativen Erfassung der Mahlreaktion ein Ausgangsprodukt nahezu einheitlicher Kettenlänge gemahlen und die Molekulargewichte—möglichst osmometrisch—in kurzen Zeitabständen bestimmt werden müssten, so erlauben diese Befunde doch die Aussage, dass der mechanochemische Abbau des Zellstoffs bei der Schwingmahlung gesetzmässig erfolgt.

2.2. Einfluss des Mahlgases

Vergleichsversuche an 48 Stunden unter sonst gleichen Bedingungen in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff als Mahlgas schwingmahlene Zellstoffproben zeigten die gleiche Abnahme der Viskositätszahl. Oxydative Einflüsse dürften somit bei dem mechanischen Abbau kaum eine Rolle spielen. Dem entspricht die Feststellung, dass der Karboxylgruppengehalt der Mahlprodukte nach der Reversibel-Methylblau-Methode von O. H. Weber¹⁴ im Verlauf einer Zoständigen Schwingmahlung in Luft von 0,07% nur auf 0,14% ansteigt (Diagramm 3).

Auch wenn man berücksichtigt, dass in diesem Stadium des Mahlabbaus bereits etwa 1/2 der Zellulose wasserlöslich geworden ist und durch die Webersche Methode nicht erfasst wird, bleibt die auch von F.H. Forziati und Mitarbeitern⁹ nach nur 8-stündiger Schwingmahlung von Baumwolle aus dem Karboxylgruppengehalt der Mahlprodukte gezogene Schlussfolgerung gültig, dass der Mahlabbau im wesentlichen mechanochemischer Natur ist.

2.3. Reduktionsvermögen der Mahlprodukte

Durch Bestimmung der Cu-Zahlen nach W. A. Richardson, R. S. Higginbotham und F. D. Farrow¹⁶ wurde das Reduktionsvermögen R_{Cu} der Mahlproben ermittelt, bei dessen Auswertung zu berücksichtigen ist, dass schon die Cu-Zahlen für Glucose (3660) und Maltose (2055) in einem Mischverhältnis stehen, das aus Überoxydationen schliesen lässt. Daraus erklärt es sich, dass die auf der Basis der Cu-Zahl für Maltose nach der Formel $DP = (2 \times 2055)/R_{Cu}$ aus den gefundenen Cu-Zahlen für die Mahlproben errechneten DP-Werte merklich niedriger liegen als die viskosimetrisch ermittelten. So ergibt sich z.B. der DP-Grenzwert nach einer Mahldauer von 900 Stunden aus der Cu-Zahl zu etwa 7, statt 11 aus der Viskositätszahl. Wenn man die R_{Cu} -Werte graphisch gegen den Spaltungsgrad $S \cdot 10^3$ aufträgt, so kann man trotz der methodischbedingten Streuung auf lineare Abhängigkeit schliessen und daraus folgern, dass der mechanochemische Abbau von Zellulose unter den gewählten Bedingungen der Schwingmahlung im Sinne von N. K. Baramboim¹⁰ und A. A. Berlin¹¹ als eine mechanisch aktivierte Hydrolyse angesehen werden kann. Der Wassergehalt der Zellulose betrug zwar zu Beginn der Schwingmahlung nur 25%, stieg jedoch infolge der bekannten, z.B. von Forziati u. a.⁹ beobachteten Hygrokopieität schwingmahlener Zellulose während der mechanischen Behandlung auf etwa 55% an, so dass eine durch mechanische Einwirkung aktivierte Hydrolyse gewährleistet sein dürfte. L. F. McBurney¹⁷ wendet gegen die Annahme von K. H. Meyer,¹⁸ dass der mechanochemische Abbau wasserhaltiger Zellulose als Hydrolyse verläuft, ein, dass die Abbaugeschwindigkeit nach Befunden von K. Hess unabhängig von der Temperatur ist, während alle hydrolytischen Reaktionen ziemlich hohe Temperaturkoeffizienten aufweisen. Betrachtet man jedoch mit N. K. Baramboim¹⁰ die Hydrolyse unter Schwingmahlung als eine mechanisch aktivierte chemische Reaktion, dann entfällt dieser Einwand. Ob in Anwesenheit von Wasser der Kettenbruch unter Bildung von Makroionen als selbständiger Primärakt vor sich geht, dem als Sekundärreaktion die Umsetzung mit den Ionen des Wassers folgt, oder ob eine molekulare Wechselwirkung des Wassers mit den glykosidischen Bindungen den mechanischen Kettenbruch erleichtert, so dass die heterolytischen Bindungsspaltung unmittelbar mit der Analogie der Ionen des Wassers verbunden ist, lässt sich dabei nicht entscheiden.

2.4. Wasserlöslichkeit und Rekristallisierbarkeit der Mahlprodukte

Die Löslichkeit der Mahlprodukte in kaltem Wasser steigt mit fallendem DP erst langsam, dann schnell bis auf 90% an (Diagramm 5), ein Zeichen dafür, dass die Bindungsspaltung nicht von den Kettenenden her erfolgt. Cu-Zahlen und Wasserlöslichkeit stehen in linearer Abhängigkeit (Diagramm 6).

Damit dürfte die von Hess, Steurer und Fromm⁴ beobachtete und an den Langmahprodukten dieses Versuchsschritt bestätigte Tatsache im Zusammenhang stehen, dass die am stärksten mechanisch abgebauten Zellstoffproben nach der Behandlung mit siedendem Wasser die Interferenzringe der Hydratzellulose am deutlichsten zeigen. Nur ein geringer Teil der Zellulose, der ursprünglich den höchsten Kristallinitätsgrad besaß, widersteht dem mechanischen Abbau und wird bei der Behandlung mit Wasser unter Herauslösen aller aus den weniger orientierten Anteilen entstandenen niedermolekularen Abbauprodukten rekristallisiert.

Diese Mitteilung beruht in ihrer ersten Hälfte auf Teilergebnissen der Dipoln-Arbeit von Fred Schimke.

Literatur

- (1) P. Waentig, *Textil-Forsch.*, **3**, 154 (1921); *Kolloid-Z.*, **41**, 152 (1927).
- (2) H. Staudinger u. E. Dreher, *Ber.*, **69**, 1091 (1936).
- (3) K. Hess, H. Kiesel u. J. Gundersmann, *Z. physik. Chem.*, **B49**, 64 (1941).
- (4) K. Hess, E. Steurer u. H. Fromm, *Kolloid-Z.*, **98**, 148-159 (1942).
- (5) K. Hess u. E. Steurer, *Z. physik. Chem.*, **193**, 234, 248 (1943).
- (6) E. Steurer, *Z. Naturforsch.*, **2b**, 375 (1947).
- (7) E. Steurer u. P. Katheder, *Kolloid-Z.*, **114**, 78 (1940).
- (8) P. H. Hermann u. A. Weidinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2547 (1946).
- (9) F. H. Forziati, W. K. Stone, J. R. Rowen u. W. D. Appol, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **45**, 109 (1950).
- (10) N. K. Baramboim, Autoreferat der Dissertation *Der mechanische Abbau hochmolekularer Stoffe*, Moskau 1955 (russ.); *Wiss. Arbeiten des Moskauer Technologischen Instituts für Leichtindustrie* *Ekspozitsch*, **7**, 53 (1950) (russ.); Chemische Umwandlungen von Polymeren unter der Einwirkung mechanischer Kräfte, in Thesen der Vorträge der IX. Konferenz zu allgemeinen Fragen der Chemie und Physik hochmolekularer Verbindungen, Akad. d. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss., Moskau 1956, S. 165-166 (russ.).
- (11) A. A. Berlin, *Ber.*, **110**, 491 (1936).
- (12) H. Grohn, *hier un veröffentlichte Untersuchungen*.
- (13) M. Marx, *Makromole. Chem.*, **16**, 157 (1955).
- (14) O. H. Weber, *J. prakt. Chem.*, **158**, 33 (1941); *Papier*, **9**, 16 (1955).
- (15) A. Matchen, *Kolloid-Z.*, **98**, 319 (1942).
- (16) W. A. Richardson, R. S. Higginbotham u. F. D. Farrow, *J. Textile Inst.*, **Trans.**, **27**, 131 (1936).
- (17) L. F. McBurney, in E. Ott, H. M. Spurlin u. M. W. Grafflin, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Vol. I, Interscience, New York-London, 1955, S. 915.
- (18) K. H. Meyer, *Natural and Synthetic High Polymers*, Interscience, New York-London, 1950, S. 398.

Zusammenfassung

1. Geschwindigkeit und Grad des mechanochemischen Abbaus von wasserhaltigem Sulfittstoff sind von den mechanischen Bedingungen der Schwingmahlung abhängig. Nach einer Mahldauer von 900 Stunden wurde ein DP-Wert von 11 (Viskositätszahl) bzw. 7 (Reduktionsvermögen) erreicht. 2. Der lineare Anstieg der Cu-Zahlen mit dem viskosimetrisch ermittelten Spaltungsgrad berechtigt zu dem Schluss, dass der mechanochemische Abbau von wasserhaltigem Zellstoff im wesentlichen als mechanisch aktivierte Hydrolyse verläuft. 3. Die Wasserlöslichkeit der Mahlprodukte steigt mit fallendem DP erst langsam, dann schnell bis auf etwa 90% an. Demnach erfolgt die mechanische Bindungsspaltung nicht von den Kettenenden her, sondern vorzugsweise zwischen mittleren Kettengliedern. 4. Die bisher unbeachtet gebliebene grosse Wasserlöslichkeit mechanisch abgebauter Zellulose erklärt ihre gute Rekristallisierbarkeit. Nur der wasserlösliche Anteil, der vor dem Abbau den höchsten Kristallinitätsgrad besaß, wird nach dem Herauslösen aller aus den weniger orientierten Anteilen entstandenen niedermolekularen Abbauprodukte rekristallisiert.

The Problem of Polymer Coacervation

ANDRZEJ BRODE and MARIA B. CHODKOWSKA, *Institute of Synthetic Fibers, Łódź, Poland*

The purpose of the present paper is to describe general relations between the state of the precipitated phase and the properties of a polymer-liquid system at thermodynamic equilibrium. We have found that an analysis of the problem enables us to make a simple explanation of certain problems connected with coacervation.

Rungenberg de Jone and Krut¹ use the term, coacervates, for such colloidal systems which are not entirely dissolved in an excess of solvent. The scientific literature presents further explanations with regard to the mechanism of obtaining coacervates. Our present considerations have been restricted to the origin of the thermodynamic equilibrium states only.

In the case of the x -mer-liquid system, the concentrations of the x -mer in both phases of the system are the roots of the system of equations (1) and (2),

$$\ln \frac{1-v'_x}{1-v''_x} + \left(1 - \frac{1}{x}\right) (v'_x - v''_x) + X_1(v'_x - v''_x)(v'_x + v''_x) = 0 \quad (1)$$

$$\ln \frac{v'_x}{v''_x} + (x-1)(v'_x - v''_x) - xX_1(v'_x - v''_x)(2-v'_x - v''_x) = 0 \quad (2)$$

where v'_x and v''_x are the volume fractions of the x -mer in both phases of the system, x is the degree of polymerization of the x -mer, and X_1 is the Flory-Huggins constant.

The system of equations (1) and (2) cannot be solved by normal mathematical methods. Calculation of the x -mer concentrations in both phases of the system is possible, for given values of the degree of polymerization and of the Flory-Huggins constant, by approximate numerical methods or graphical methods of solving the equations. The relation between the x -mer concentrations in both phases and the polymerization degree for the value $X_1 = 0.6$ is shown in Figure 1.

This relation has two horizontal asymptotes to which the values of the x -mer concentrations approach when the polymerization degree tends to infinity; the limiting values of x -mer concentrations in both phases of the system are defined according to:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (v'_x) = v''_x = 0 \quad \text{and} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} (v''_x) = v''_x \quad (3)$$

Equations (1) and (2) can be transformed into the forms (4) and (5) when the polymerization degree of x -mer is equal to infinity.

$$\ln(1-v''_x) + v''_x + X_1(v''_x)^2 = 0 \quad (4)$$

$$f(X_1) + v''_x + X_1(1-v''_x)^2 - X_1 = 0 \quad (5)$$

where the function $f(X_1)$ is equal to:

$$f(X_1) = \lim_{x \rightarrow \infty} [\ln(v'_x/v''_x)/x] \quad (6)$$

Solution of equation (5) with respect to the x -mer concentration in the precipitated phase gives us the following relation of the concentration v''_x with respect to the Flory-Huggins constant:

$$v''_x = \frac{X_1 - 1/2}{X_1} + \sqrt{\left(\frac{X_1 - 1/2}{X_1}\right)^2 - \frac{2}{X_1} f(X_1)} \quad (7)$$

In the case of the x -mer-liquid system containing x -mer at an infinitely high polymerization degree, the system tends to separate into two phases when the Flory-Huggins constant is $> 1/2$. The ranges of concentration v''_x (8) and of the function $f(X_1)$ (9) with respect to the Flory-Huggins constant follow from an analysis of the system of equations (4) and (5). For

$$X_1 = 0.5 \text{ we obtain } v''_x = 0, \text{ and for } X_1 = \infty \text{ we obtain } v''_x = 1 \quad (8)$$

$$f(1/2) = 0 \quad \text{and} \quad \lim_{X_1 \rightarrow \infty} \left[\frac{2}{X_1} f(X_1) \right] = 1 \quad (9)$$

Dependence of the concentration v''_x on the Flory-Huggins constant is shown in Figure 2.

A dependence analogous to that in equation (7) may also be obtained in the case of the polydisperse polymer-liquid system and the x -mer-solvent-nonsolvent system. In the case of the polydisperse polymer-liquid system, the forms of the equations defining the phase equilibrium will be (10) and (11), as follows from the equation for the free energy of the polydisperse polymer in the polymer-liquid system derived by us.²

$$\ln \frac{1-v'_x}{1-v''_x} + v'_x \left(1 - \frac{1}{x'}\right) - v''_x \left(1 - \frac{1}{x''}\right) + X_1(v'_x - v''_x)(v'_x + v''_x) = 0 \quad (10)$$

$$\ln \frac{v'_x}{v''_x} + v'_x(x'-1) - v''_x(x''-1) + X_1[v'_x(1-v''_x)^2 - x''(1-v''_x)^2] + \Phi - \Phi'' = 0 \quad (11)$$

for $x_0 \rightarrow \infty$ we obtain the system of equations (12) and (13):

$$\ln(1-v''_x) + v''_x + X_1(v''_x)^2 = 0 \quad (12)$$

$$f(X_1) + v''_x + X_1(1-v''_x)^2 - X_1 \lim_{x \rightarrow \infty} (X'/X) + \Phi' - \Phi'' = 0 \quad (13)$$

where:

$$f(X_1) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\ln \frac{(v'_x/v''_x)}{x'} \right] \quad (14)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (X'/X) \leq 0; 1 > ; \quad x' \geq x_0 \geq x'' \quad (15)$$

$$\Phi' = \sum_i \left\{ f_i(x) \ln \left[\frac{f_i(x)}{x'} \right] \right\}; \quad \Phi'' = \sum_i \left\{ f_i(x) \ln \left[\frac{f_i(x)}{x''} \right] \right\} \quad (16)$$

x_0 , x' , and x'' are the polymerization degrees of the initial polymer and the two polymer fractions, respectively, and $f_i(x)$ and $f_j(x)$ are the distribution functions of polymer fractions.

This analysis leads to a relation analogous to that of equation (7) which was deduced for the x -mer-liquid system.

The analysis of phase equilibrium of the x -mer-solvent-nonsolvent system has not been given because the relation of the free energy of the x -mer in this system may be transformed into a form analogous to that for the free energy of x -mer in the x -mer-liquid system by substitution of equation (17):

$$X_1 = rX_{23} + (1-r)X_{13} - r(1-r)X_{12} \quad (17)$$

where (1) designates nonsolvent, (2), solvent; and (3), polymer; X_{12} , X_{13} , and X_{23} are the Flory-Huggins constants for the corresponding binary systems, and r is the volume fraction of solvent in the liquid (in the mixture of a nonsolvent and a solvent).

Equation (7) and the analogous equations which may be formulated for the polydisperse polymer-liquid and α -mer-solvent-nonsolvent systems show that, for a spontaneous linear polymer, we can obtain a system in which the precipitated phase will be a liquid phase and the state of this phase is in agreement with Krut's definition.

The analysis of the function (7) with respect to the Flory-Huggins constant shows continuity and a strict monotonicity with change of the value of χ_{12} with respect to X_1 . It follows that any precipitated phase in the polymer-liquid system is a swollen polymer and that the polymer concentration in the precipitated phase depends on the Flory-Huggins constant and this relation is continuous and strictly monotonic.

On this basis, we can assert that, from the thermodynamic point of view, a spontaneously precipitated phase can be considered to be a liquid polymer solution which satisfies Krut's definition.

On the basis of these considerations it can be said that the phenomenon of precipitation of any new phase in the polymer-liquid system ought to be considered as a continuous and strictly monotonic phenomenon with regard to the polymer concentration in the precipitated phase. It seems that isolation of coacervation as a separate phenomenon is not proper because we cannot define limits between coacervation phenomena and those associated with precipitation of a new phase which is not a coacervate.

To obtain a system in which the separation into two liquid phases takes place, the following conditions have to be satisfied:

1. The value of the Flory-Huggins constant should be a little greater than its critical value X_c :

$$X_c = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{z}} \right)^2 \quad (18)$$

2. The most convenient polymer concentrations are concentrations near the critical value of polymer volume fraction v_{2c} :

$$v_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{z}} \quad (19)$$

In order to test these considerations experimentally, we have investigated phase equilibrium of the systems: acetone-methanol-benzene-polystyrene and ethanediol-water-phenol-polyamide (the system ethanediol-water-phenol-polyamide was also investigated by Turska and Łazkowski).³ We show the experimental results in Figure 3.

Only in the case of the system ethanediol-water-phenol-polyamide for values $v_1/(v_1 + v_2)$ greater than 0.95 was it impossible to obtain a separation into two liquid phases. In these cases, the difficulties resulted from the great tendency for gelation in the system to occur and from the very long time required to establish phase equilibrium.

On the basis of a thermodynamic analysis of the phase equilibrium of polymer-liquid systems, we think that it is possible to obtain separation of the system into two liquid phases for any linear polymer. It seems desirable to consider the problem of new phase precipitation without isolation of coacervation as a special type of phenomenon.

References

- (1) H. G. Bungenberg de Jong and H. R. Krut, *Kolloid-Z.*, **50**, 39 (1930).
- (2) A. Broda and M. B. Chodkowska, *J. Polymer Sci.*, in press.
- (3) E. Turska and M. Łazkowski, *J. Polymer Sci.*, **103**, 285 (1957).

Synopsis

The relation between concentration of polymer in the precipitated phase and the properties of the system are derived. This relation indicates that, for any polymer, a separation into two liquid phases which agrees with Krut's definition of coacervates can be obtained. It is suggested that it is not always correct to distinguish coacervation as a special phenomenon. The experimental results of investigation of the systems: ethanediol-water-phenol-polyamide and acetone-methanol-benzene-polystyrene are presented.

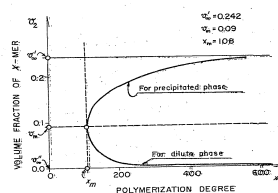


Fig. 1. Relation between polymer concentrations in the phases and the degree of polymerization for the α -mer-liquid system ($X_1 = 0.6$).

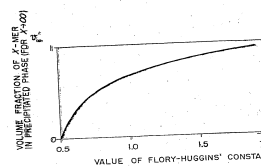


Fig. 2. Relation between the polymer concentration in the precipitated phase and the Flory-Huggins constant for the system.

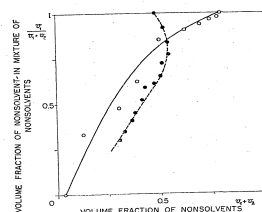


Fig. 3. Characteristic of precipitating points for two nonsolvent-nonsolvent-solvent-polymer systems. (O) Acetone-methanol-benzene-polystyrene, $v_1/v_2 = 0.03$; (●) Ethanediol-water-phenol-polyamide, $v_1/v_2 = 0.1$.

Structure and Photochemical Behavior of Nucleic Acids and Related Components

D. SHUGAR and K. L. WIERZCHOWSKI, *Institute of Biochemistry of Biochemistry and Biophysics, Academy of Sciences, Warsaw, Poland*

The reversible ultraviolet photolysis of uracil and cytosine, various substituted derivatives of these compounds and, particularly, their nucleosides and nucleotides¹⁻⁴ is of considerable interest in relation to the photochemistry of nucleic acids and especially with regard to the phenomenon of photoreactivation. Photolysis of pyrimidine derivatives unsubstituted in the 5,6 positions may also prove useful for the preparation of new compounds.⁵

It has been demonstrated fairly conclusively that, in the case of uracil and its N-methylated nucleoside and nucleotide derivatives, the photochemical reaction involves the addition of a water molecule across the 5:6 double bond, resulting in the disappearance of the characteristic absorption maximum.²⁻⁹ The resulting unstable 5-hydroxy-6-hydroxy compound reverts to the original substance under the influence of acid, alkali, or heat. Indirect evidence has been presented to show that a similar reaction takes place during the photolysis of nucleosides and nucleotides of cytosine.^{8,10,11} (If wavelengths much shorter than 2937 Å are used for irradiation, the reaction may be quite different and no longer reversible. Sufficiently high intensities of irradiation also reduce the degree of reversibility of the reaction as a result of destruction of the photoproduct (cf. reference 6).)

For these latter compounds, however, the disappearance of the principal absorption maximum in the neighborhood of 2700 Å is accompanied by the simultaneous formation of a new maximum at about 2360 Å. The fact that cytosine nucleosides and nucleotides normally exhibit this latter maximum to a small but varying degree, even before irradiation¹² while 1-methylcytosine does not at any time, suggest the existence of some interaction between the pyrimidine and carbohydrate rings other than that involving the glycosidic linkage. An examination of the quantum yields for various nucleosides and nucleotides, as well as the general course of the photochemical reaction for each of them, suggested that this interaction is of the nature of hydrogen bonding and that it involves O² of the oxygen in the 2-position of the pyrimidine ring, and the 5'-hydroxyl of the carbohydrate moiety. However, our findings did not make it possible to eliminate unequivocally participation of the 2'- and 3'-hydroxyls of the carbohydrate ring.⁷

We have therefore examined the behavior of several additional isomers of the cytosine nucleotides with a view to drawing more definite conclusions as to the above hypothesis. (The spectra of these compounds, which are of some interest in relation to the structure of cytosine nucleosides and nucleotides in aqueous solution, will be presented elsewhere.) These results also provide additional data which should prove of use in the interpretation of the photochemical behavior of polynucleotides and, in particular naturally occurring nucleic acids. Simultaneously, we have been extending our observations on the photochemistry of nucleic acids,³ some results of which are also included.

EXPERIMENTAL

Materials

Some of the compounds used have been previously described. We are indebted to the following for their generosity in making various products available: Dr. M. Erera for cytidine-2'-phosphate and cytidine-3'-phosphate; Dr. L. A. Heppel for cytidine-2'-phosphate and uridine-2'-phosphate; the Sigma Chemical Co. for a sample of cytidine-5'-phosphate. All these compounds were checked chromatographically, each with two or more solvents. Uridine-3'-phosphate was prepared by the action of ribonuclease on uridine-2'-3'-phosphate.

Yeast ribonucleic acid was either commercial grade (Merck) used without further purification, or prepared according to the procedure of Chantrenne¹³ as nucleate A. Deaminated ribonucleic acid was prepared from nucleate A by the procedure of Brederick, as outlined by Vandendriessche.¹⁴ The apurinic acids used included samples prepared according to the methods of Tamm *et al.*¹⁵ and Durand and Thomas,¹⁶ as well as samples prepared according to the latter procedure and reduced according to the technique of Hurlen *et al.*¹⁵ We are indebted to A. Adamiec of this laboratory for his cooperation in the preparation of some of these products.

Methods

The experimental procedure was largely as previously described.⁷ Except where otherwise indicated, irradiation was through an acetate acid filter such that all radiation below 2400 Å was cut off. Quantum yields were calculated from the decrease in the absorption of the principal maximum over short time intervals such that changes due to the backward reaction could be ignored or allowed for. The change in absorption at 2337 Å during irradiation was taken into account in calculating the amount of light absorbed during irradiation.

All spectral measurements were made with a Soviet SF-4 spectrophotometer. A Radiometer pH meter was used for controlling pH with the glass electrode.

RESULTS AND DISCUSSION

Photochemistry of Isomeric Cytidylic Acids

In general, the change in absorption spectra resulting from the irradiation of 2', 3', and 5'-as well as 2'-cytidylic acids in the pH range 7-10.5, is qualitatively similar for all these compounds and resembles the behavior of cytidine under similar conditions of irradiation, i.e., disappearance of the principal absorption maximum at 2700 Å and formation of a new maximum in the neighborhood of 2360 Å.¹⁻⁷ The reaction can be reversed in the dark by acid, alkali, or heat or spontaneously at room temperature. Figure 1 illustrates the behavior of cytidine-5'-phosphate.

Quantitatively, however, cytidine-5-phosphate differs in behavior from the other isomers (excluding, for the moment, desoxycytidylic acid, which is about 50% lower while the extinction coefficient of the new maximum at 2360 Å, due to the photoproduct is also lower. For the other compounds, marked differences in behavior are evident only in the backward reaction which, in neutral medium at room temperature (about 23°C), follows a first-order course with a rate which is highest for cytidine-2'-phosphate

and for which $t_{1/2}$ is 70 min. For cytidine-3'-phosphate and cytidine-2',3'-phosphate, the rate of the reverse reaction is approximately 40% of that for cytidine-2'-phosphate. For cytidine-5'-phosphate, $t_{1/2}$ for the backward reaction under the same conditions is about 50 min.

TABLE I
Quantum Yields, $\phi \times 10^{-3}$, for Cytidylic Acids at Neutral pH

2'-	3'-	5'-	Cyclic 2,3'	2'-Desoxy-5'-
14.1	9.5	5.2	11.5	3.0

Chromatographic examination of cytidine-2',3'-phosphate, following extensive irradiation and then allowing the dark reaction to go to completion, showed that the cyclic phosphate linkage was essentially unaffected by the primary reaction. Only about 2-3% of the cyclic compound is found as cytidylic acid, presumably as a mixture of the 2'- and 3'-isomers.

The quantitative differences in photochemical behavior between cytidine-5'-phosphate and the remaining isomers is in favor of our former suggestion of hydrogen bonding between O² of the pyrimidine ring and the 5'-hydroxyl of the furanose ring, previously based on the differences in behavior between desoxycytidine-5'-phosphate and a mixture of the 2'- and 3'-phosphates of cytidine.⁷ However, since the quantum yields for both cytidine-5'-phosphate and desoxycytidine-5'-phosphate are still markedly higher than for cytosine and 1-methylcytosine, while the photoproducts of the former also exhibit a clearly-defined maximum at 2360 Å, although with a lower extinction than for the other cytidylic acids, it appears that the postulated intramolecular hydrogen bonding may, in fact, also involve the other carbohydrate hydroxyls.

A comparison of the results for the two 5'-cytidylic acids shows that the differences between them, as regards photochemical behavior, are similar to those between the two groups of compounds previously examined, *viz.*, cytosine and 1-methylcytosine on the one hand, and cytosine nucleosides and nucleotides on the other. The quantum yield for cytidine-5'-phosphate is almost twice that for desoxycytidine-5'-phosphate, while the extinction of the new maximum at 2360 Å is also higher for the former. It would, therefore, follow that the intramolecular O²-(OH)₂ hydrogen bond is stronger than O²-(OH)₂, both however, being weaker than O²-(OH)₂.

The photolysis of uridine-2',3'-phosphate is very similar to that for the isomeric 2'- and 3'-uridylic acids as regards changes in absorption spectra, quantum yields, and reversibility. However the backward reaction is, in this case, considerably faster than for 3'-uridylic acid. In general, the backward reaction at neutral pH and room temperature is much more rapid for all cytidylic acids than for the uridylic acids, so that isolation of the photoproduct for the purpose of its characterization is no simple matter. In the case of the uridylic acids, Sinheimer¹⁷ found that the backward reaction for the 3'-isomer is considerably more rapid than for the 2' isomer.

We have confirmed this result by comparing the reverse reaction for a mixture of 2'- and 3'-uridylic acids with that for 3'-uridylic acid. Surprisingly enough, however, we find that the reverse relationship holds for the corresponding cytidylic acid isomers (see above).

Photolysis of Nucleic Acids

The implications of the above results to the photochemistry of nucleic acids are obvious. It is of some interest that, although the phenomenon of photoreactivation¹⁸ was reported in the same year as that in which Sinheimer and Hastings¹ first observed the reversible photolysis of uridylic acid, no serious efforts appear to have been made to test nucleic acids for recovery following photolysis, although it is well known that they are in most instances, at least, the immediate receptors of ultraviolet radiation leading to a variety of biological effects. On the contrary, photochemical studies on nucleic acids published to date concern themselves with the destructive effects resulting from irradiation with sufficiently high intensities to produce major changes.

We have previously pointed out that it is the uracil and cytosine nucleotides in nucleic acids which are photolyzed with the highest quantum yields and that these are also the only nucleic acid components which exhibit the phenomenon of reversibility.⁷ One might, therefore, expect that irradiation which does not cause too much damage to the nucleotide chains would affect principally the uracil and cytosine nucleotides, and that some degree of reversibility may subsequently be possible. In most cases, photoreactivation has been achieved by exposure to visible light, and it is quite conceivable that this involves some photosensitization mechanism responsible for reversing the effects of photolysis of uracil and cytosine nucleotides. That such a mechanism is possible is demonstrated by the photosensitized reversal of the photolysis of DPN.¹⁹ The fact that the photolysis of pyrimidine nucleotides can also be reversed by heat at neutral pH is in accord also with the reversal of photolysis effects on some living organisms produced merely by increasing the temperature following irradiation.¹⁸

Qualitatively, therefore, one could theoretically envisage photoreactivation as being linked with the reversible photolysis of the pyrimidine nucleotide components of nucleic acids. We had earlier reported some results tending to support such a hypothesis, and we have now extended these observations.

We have selected apurinic acid for more detailed studies because this provides us with a polynucleotide chain deprived of purines and containing only one component which is known to exhibit reversible photolysis, *viz.*, desoxycytidylic acid, while the other component, thymidylic acid, has a much lower quantum yield.²⁻⁷

Our investigations have embraced different preparations of apurinic acid as mentioned above, but, since the behavior of all of them is similar, we shall not discuss in detail the differences in properties of these different preparations, which will form the subject of a separate communication.¹⁹

For the various apurinic acids, the rate as well as the course of the photolytic reaction in an aqueous medium at pH 7 is basically the same (see Figure 2), as judged by the changes in absorption spectrum. The reaction is about 50% reversible, although accompanied by an increase in absorption at shorter wavelengths somewhat above the initial value.

In alkaline media, the primary photochemical reaction is similar to that in neutral media in so far as changes in the absorption spectrum are concerned. However, the rate of photolysis is 50% lower, and the dark reaction, resulting in a 40% recovery of the loss in absorption at 2680 Å, is here accompanied by a decrease in absorption at shorter wave lengths. In acid media, the primary photochemical reaction is again similar to that in

STAT

STAT

STAT

STAT

STAT

60527 Jour Polymer Science - Inserta II copy 107- gnl 4 - 8 on 10 A-8A by 27 P - 5-23-58
2-BIRD
PROD NO P-123-SHUGAR & WIERZCHOWSKI

D. SHUGAR & WIERZCHOWSKI

neutral medium, but at a rate about 30% lower. In this case, however, there is no partial restoration of the principal absorption maximum during neutral medium, but at a rate about 30% lower. In this case, however, there is no partial restoration of the principal absorption maximum during the dark reaction; on the contrary, there is a further small but definite decrease.

Chromatographic studies of apurinic acids photolyzed in a neutral medium under conditions such that total decrease in absorption was about 50% did not reveal the presence of any smaller fragments such as nucleotides or nucleosides. Furthermore, under the conditions used for reversal of the primary reaction by heat, unirradiated controls showed no change in absorption with temperature.

We have attempted to calculate roughly the quantum yield for photolysis of desoxycytidylic acid in the polynucleotide chain of apurinic acid, assuming that the change in absorption in the neighborhood of the maximum is due entirely to this constituent (since the quantum yield for thymidylic acid is lower by at least one order of magnitude) and that the absorption of the former is not markedly altered as a result of its incorporation in the apurinic acid, an assumption which is fairly reasonable. We obtain, in this way, a value of the same order of magnitude as those for cytosine nucleotides, actually 3 times greater than the quantum yield for free desoxycytidylic acid.

While this result is a bit unexpected, it is by no means inconceivable since, as we have previously pointed out,⁷ secondary linkages in polynucleotide chains involving the pyrimidine rings may affect markedly the rate of the primary photochemical reaction. It is worth noting in this connection that one of the apurinic acid samples (prepared according to the method of Durand and Thomas¹⁹) differs from that prepared according to the method of Durand and Thomas¹⁹ in that the cytosine amino groups of the former are not free to dissociate.²⁰ Despite this, and as mentioned above, the photochemical behavior of both samples is similar. This is in agreement with our observation that the photolysis of free cytosine nucleosides, such as the pyrimidyl-²¹ nucleosides are first treated with formaldehyde according to the procedure of Franckel-Conrat.²² There is consequently an alteration in both the wave length and extinction of the principal absorption maximum, due most likely to Schiff's base formation, $-N=CH$.

As regards ribonucleic acids, we had previously reported about 10-15% reversibility in photolyzed RNA in a phosphate medium buffered at pH 7, with the use of a resonance lamp without a filter.^{1,2} This degree of reversibility was obtained following rather extensive irradiation of the acid. If irradiation is carried to the point where the nucleic acid absorption is reduced to about 25% of its initial value, no reversibility at all is then observed.

Extension of the above results has now shown that, independently of whether the irradiation is performed with or without a filter, if the primary reaction is stopped before the absorption of the photolyzed RNA drops below 50% of its initial value, it is possible to restore 50% of the decrease in absorption resulting from the irradiation by heating for several minutes at 80°C.

Figure 3 shows the effect of irradiation (with an acetate acid filter) of RNA, and the subsequent effect of heating for 5 minutes at 92°C. As in the case of apurinic acid, it will be noted that irradiation is without appreciable effect on that part of the absorption spectrum below 2400 Å, while subsequent heating results in an increase to values above the initial extinction values.

The heating of unirradiated control samples of RNA produces no permanent changes in absorption. We have noted, however, that an RNA solution heated to above 65°C. exhibits a 10% increase in absorption at the maximum (after correcting for the change in volume of the solution as a result of temperature), and that this increase persists until the solution has cooled below 40 or 50°C. We have not as yet attempted to investigate the cause of this reversible increase in absorption with temperature. However, it does apparently indicate some reversible change in configuration with temperature, since enzymatically hydrolyzed RNA does not exhibit this phenomenon, nor does deaminated RNA. It is possible that this temperature effect may be of some significance, e.g., in the metabolism of thermophilic bacteria.^{21,22}

Figure 4 shows the behavior of another sample of RNA irradiated as above, but without the acetate acid filter, and for a longer period of time.

In the hope of gaining some additional information on the role of the individual pyrimidine nucleotides in RNA, we have also examined the photolysis of deaminated RNA, which contains only xanthine, hypoxanthine, and uridylic acid in the polynucleotide chain, the absorption maximum being in the neighborhood of 2525 Å. Photolysis in this case is accompanied by characteristic changes in absorption corresponding initially to the relatively rapid destruction of uridylic acid, followed by a slowing down in rate as more of the uridylic acid is photolyzed. The initial absorption maximum at 2525 Å. is gradually displaced to 2470 Å. At the same time, the spectrum flattens out at longer wave lengths with indications of a maximum at 2700 Å., which corresponds to the spectrum of a mixture of xanthine and hypoxanthine which are much more slowly photolyzed. However, contrary to our expectations, we could observe no signs of reversibility at any stage of the reaction.

The above results show that at least some degree of reversibility is to be expected for nucleic acids. To date we have deferred trials with desoxyribonucleic acid because of the increased complexity to be expected in changes in the absorption spectrum, but the important biological functions of this molecule emphasize the need for such investigations.

Obviously more suitable polynucleotides for studies of reversible photolysis would be those prepared by means of polynucleotide phosphorylase,²³ which contain only a single component, or such polynucleotide fragments as di- and trinucleotides prepared by enzymatic or mild acid hydrolysis of RNA.^{24,25} In addition, it would be desirable to extend such studies by utilizing the biological properties of nucleic acids, such as the ability of RNA to induce streptolysin S formation²⁶ or enzyme synthesis;²⁷ the transforming principle of DNA, and finally the biological activity of viruses.

References

1. R. L. Sinsheimer and R. Hastings, *Science*, **110**, 525 (1949).
2. R. L. Sinsheimer, *Radiation Research*, **1**, 505 (1954).
3. A. M. Moore and C. H. Thompson, *Science*, **122**, 594 (1955).
4. K. Wierzchowski and D. Shugar, *Annual Congress "Chemische Gesellschaft DDR," Leipzig*, 1956 (in press).
5. D. Shugar and K. Wierzchowski, *Biochim. et Biophys. Acta*, **23**, 657 (1957).
6. R. L. Sinsheimer, *Radiation Research*, **6**, 121 (1957).
7. K. L. Wierzchowski and D. Shugar, *Biochim. et Biophys. Acta*, **25**, 355 (1957).
8. A. M. Moore and C. H. Thompson, *Proc. Internat. Conf. Radiobiol., 4th Conf. Cambridge 1955*, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1956.
9. S. Y. Wang, M. Apicalia, and B. R. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4180 (1956).
10. J. J. Fox and D. Shugar, *Biochim. et Biophys. Acta*, **9**, 369 (1952).
11. H. Chantrenne, *Bull. soc. chim. Belges*, **55**, 5 (1940).
12. L. Vandendriessche, *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg, Ser. chim.*, **21**, 341 (1951).
13. C. Tamm, M. E. Hodes, and E. Chargaff, *J. Biol. Chem.*, **195**, 49 (1952).
14. M. C. Durand and R. Thomas, *Biochim. et Biophys. Acta*, **12**, 416 (1953).
15. E. Hurten, S. G. Laland, R. A. Cox, and A. R. Peacocke, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 793 (1956).
16. A. Keleny, *Proc. Mat. Acad. Sci.*, **35**, 73 (1949).
17. P. H. Wells, *Science*, **124**, 31 (1956).
18. E. H. Andersen, *J. Bacteriol.*, **61**, 389 (1951).
19. D. Shugar and A. Adamiec, unpublished results.
20. H. Franckel-Conrat, *Biochim. et Biophys. Acta*, **15**, 308 (1954).
21. A. Jarmoliska and D. Shugar, *Annual Congress "Chemische Gesellschaft DDR," Leipzig 1956* (in press).
22. A. Jarmoliska and D. Shugar, *Preprint Symposium*, **11**, No. 1, 10 (1957).
23. M. Grunberg-Manago, P. J. Ortiz, and S. Oshea, *Science*, **122**, 907 (1955).
24. R. Markham and J. D. Smith, *Biochem. J.*, **52**, 558 (1952).
25. R. B. Merrifield and D. W. Woolley, *J. Biol. Chem.*, **197**, 521 (1952).
26. A. W. Hersheimer and N. Rodhat, *J. Exptl. Med.*, **88**, 149 (1948).
27. M. Kramer and F. B. Straub, *Biochim. et Biophys. Acta*, **21**, 402 (1956).

Synopsis

A study has been made of the photochemical behavior at 2537 Å. of the following substances: 2', 3', 5', and cyclic 2',3'-cytidylic acids and various preparations of apurinic, ribonucleic, and deaminated ribonucleic acids. The behavior of all the cytidylic acids is qualitatively similar, the photoproduct exhibiting a new maximum at 2660 Å. The reaction can be reversed completely in the dark by heating, acidification, or addition of alkali. The 5'-cytidylic acid differs quantitatively from the other cytidylic acids in that the quantum yield is lower, as is also the extinction of the new maximum. These results are in agreement with previous findings and support the suggestion that there is hydrogen bonding in cytosine nucleosides and nucleotides between the pyrimidine 2-carbonyl and the 5'-sugar hydroxyl which influences the photochemical reaction. The results indicate also the possible existence of weaker bonds involving the 2'- and 3'-hydroxyls. The irradiation of apurinic and ribonucleic acids is accompanied by a decrease in extinction of the principal absorption maximum and very little change below 2400 Å. If the decrease of the principal absorption maximum does not exceed 50% as a result of photolysis, then it is subsequently possible to restore about 50% of apurinic acid is of the same order of magnitude as for 2'- and 3'-cytidylic nucleotides; for ribonucleic acid it is lower. For deaminated ribonucleic acid, the reaction is not reversible. The photochemical behavior of nucleic acids is discussed from the point of view of the photochemistry of uracil and cytosine nucleotides, as well as the relation of the results to the phenomenon of photoreactivation.

STAT

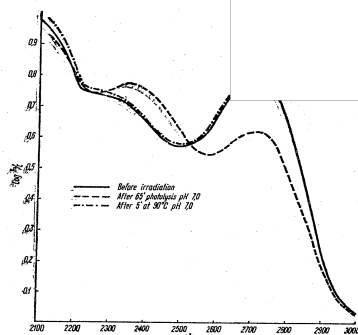


Fig. 1. Change of absorption spectrum of cytidine-5'-phosphate in 0.02 M phosphate buffer (pH 7.0) under the influence of irradiation at 2537 Å, and subsequent heating in the dark.

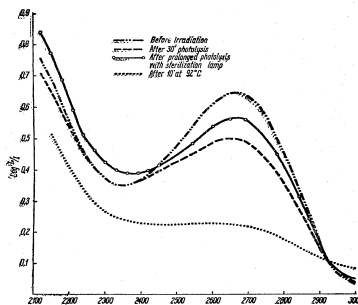


Fig. 2. Irradiation of apurinic acid in 0.02 M phosphate buffer (pH 7.0) followed by heating of the photoproducts.

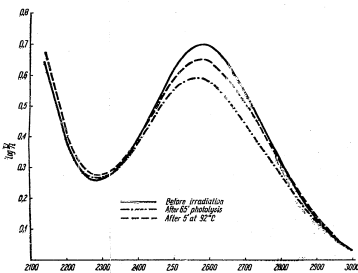


Fig. 3. Irradiation and subsequent partial reversibility of the photolytic reaction produced by heating ribonucleic acid (with acetic acid filter to cut out radiation below 2400 Å) in 0.02 M phosphate buffer at pH 7.0.

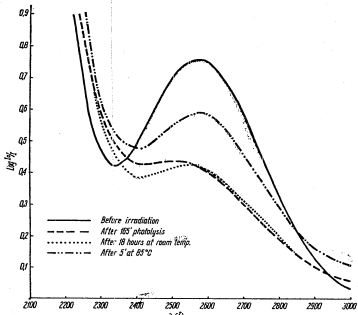


Fig. 4. Irradiation and subsequent partial reversibility of photolysis in a commercial sample of ribonucleic acid in 0.02 M phosphate buffer (pH 7.0) irradiated without an acetic acid filter.

Schwermetall-Komplexe der Polysaccharidformazane

I. MESTER, *Chemisches Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, Ungarn*

Vor einigen Jahren haben wir die Beobachtung gemacht, dass die aldehydische Formen der Zuckerphenylhydrazone mit Diazoniumverbindungen zu intensiv roten Formazanen¹⁻³ kuppeln:

Später fanden wir, dass auch die mit Perjodsäure,⁴ Ozon,⁵ bzw. Bichromat⁶ oxydierten Polysaccharide (z.B. Cellulose, Stärke, Dextrin, Dextran usw.), die freie Aldehydgruppen enthalten, nach Kondensation mit Phenylhydrazin intensiv rote Formazane liefern. Die Bildung des Stärkeformazans aus der mit Perjodsäure oxydierten Stärke verläuft folgendermaßen:

In ähnlicher Weise entstehen die Formazane der Cellulose, des Dextrans usw.

Aus der mit Ozon oxydierten Cellulose entsteht das entsprechende Formazan folgendermaßen:

In diesem Falle liegt die Formazangruppe am Ende der Glucoseanhydrid-Einheiten. Sie wird sich also der spezifischen Wirkung des Oxydationsmittels entsprechend, am Ende oder in der Mitte der Kohlenstoffketten befinden. Die Zahl der eingeführten Formazangruppen hängt von der Intensität der Oxydation ab.

Wie sich aus den Abbildungen ergibt, enthält die Formazangruppe ein aktives Chelat-Wasserstoffatom, welches zur Komplexbildung mit Metallsalzen äußerst geeignet ist. Ebenso wie die einfachen Formazane geben die Polysaccharidformazane mit Schwermetallsalzen farbige Metallkomplexe.

Die Struktur der Formazan-Metallkomplexe ist von Hunter und Roberts⁷ Wizinger und Bro⁸ Jerschel und Fischer,⁹ Seyhan¹⁰ u.a. eingehend untersucht worden. Aus den Arbeiten der erwähnten Forscher geht hervor, dass die Komplexverbindungen im Falle der einfachen Formazane im allgemeinen aus zwei Molekülen Formazan und einem Molekül Metallsalz gebildet werden (Bild 4).

Sind aber in den Formazanmolekülen Hydroxyl- oder Carboxylgruppen vorhanden, so nehmen auch diese an der Komplexbildung teil. Es entstehen dann meist koordinativ ungesättigte Komplexverbindungen, in denen sich je ein Molekül der beiden Komponenten vereinigen (Bild 5).

Beim Studium der Polysaccharidformazan-Komplexe vereinigten (Bild 5) Modellsubstanzen das einfache D-Galaktodiphenylformazan, diente uns als Pentacetat, an welchen dasselbe Prinzip der Komplexbildung zu beobachten ist.

Im Falle des acetylierten D-Galaktodiphenylformazans vereinigen sich zwei Formazane mit einem Molekül Uranylsalz zu einem Komplex. Hat aber die Formazangruppe noch eine Carboxylgruppe, so ist das Verhältnis formazan selbst bildet wieder mit einem Molekül Uranylacetat den Komplex. Hieraus folgt, dass im Falle des D-Galaktodiphenylformazans auch die freie Hydroxylgruppen an der Komplexbildung teilnehmen.

Bei den Metallkomplexen der Polysaccharidformazane sind die Resultate nicht immer so eindeutig, doch kann deren Struktur auch im Sinne obiger Formeln interpretiert werden. Die Komplexbildung wurde in heterogener Phase in alkoholischer Lösung des Metallsalzes durch Kochen durchgeführt.

Im Falle der Polysaccharidformazane liegt die Zahl der Formazangruppen pro Molekül Metallsalz zwischen eins und zwei. Hat aber die Formazangruppe in den Polysacchariden ebenfalls eine Carboxylgruppe, sinkt die Zahl der Formazangruppen pro Metallsalz unter eine.

Trotzdem die Zahl der Formazangruppen pro Metallsalz die theoretische formazan-Komplex in folgenderweise darstellen:

Bild 6 zeigt die angenommene Struktur des Celluloseformazan-Kupferkomplexes.

Bild 7 zeigt die des Uranylkomplexes des Inulinformazans.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Uranylkomplexe der Polysaccharidformazane zeigen einen starken Schatteneffekt, durch den die Polysaccharide mit ausgeprägten schwarzen Tönen sichtbar werden.

Bild 8 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahme vom Uranylkomplex des Dextranformazans (2800 X), Bild 9 zeigt die des Uranylkomplexes des Inulinformazans (2800 X). Nicht-komplex gebundene Polysaccharidformazane sind natürlich unter dem Elektronenmikroskop nicht zu sehen. Diese ersten Resultate lassen hoffen, dass auf dieser Grundlage eine neue Methode zur Polysaccharidforschung entwickelt werden kann.

Wir haben weiterhin Viskose-Kunstseide partiell oxydiert, die Formazane gebildet und anschließend die farbige Kupfer-, Nickel- und Uranyldirekt ausgeführt, so dass dadurch lebhaft gefärbte Textilien entstanden, die zur Gruppe der sogenannten "chemisch gefärbten Fasern" gehören.

Das Studium der wissenschaftlichen und praktischen Anwendung der Metallkomplexe der Polysaccharidformazane wird fortgesetzt.

Ich darf auch an dieser Stelle meinen Mitarbeitern A. Major und E. Mészáros (Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität, Budapest); J. Meisel und L. Noszko (Chemisches Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest), sowie für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen Herrn F. Guba (Elektronenmikroskopisches Laboratorium der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest) meinen besten Dank aussprechen.

TABELLE I
Komplexbildung aus D-Galaktodiphenylformazan und dessen Derivaten

Formazan-Verbindung	Komplexbildung	Formazan:uran in dem Komplex
D-Galaktodiphenylformazan	Uranylacetat in Ethanol, 15 min.	1:1
D-Galaktodiphenylformazan penta-O-acetat	Uranylacetat in Ethanol, 15 min.	2:1
D-Galaktodiphenylformazan	Uranylacetat in Ethanol, 15 min.	1:1
D-Galaktodiphenylformazan penta-O-acetat	Uranylacetat in Ethanol, 15 min.	1:1

TABELLE II
Komplexbildung aus Polysaccharidformazanen

Formazan-Verbindungen mit Perjodsäure 24 Stunden oxydierten Polysacchariden	Komplexbildung	Formazan:uran in dem Komplex
Cellulose-N,N'-diphenylformazan	Uranylacetat in Ethanol, 60 min.	1,2:1
Dextran-N,N'-diphenylformazan	Uranylacetat in Ethanol, 10 min.	1,3:1
Inulin-N,N'-diphenylformazan	Uranylacetat in Ethanol, 10 min.	1,6:1
Cellulose-N-phenyl-N'-(2-carboxyphenyl)-formazan	Uranylacetat in Ethanol, 60 min.	0,8:1
Dextran-N-phenyl-N'-(2-carboxyphenyl)-formazan	Uranylacetat in Ethanol, 10 min.	0,4:1
Inulin-N-phenyl-N'-(2-carboxyphenyl)-formazan	Uranylacetat in Ethanol, 10 min.	0,9:1