

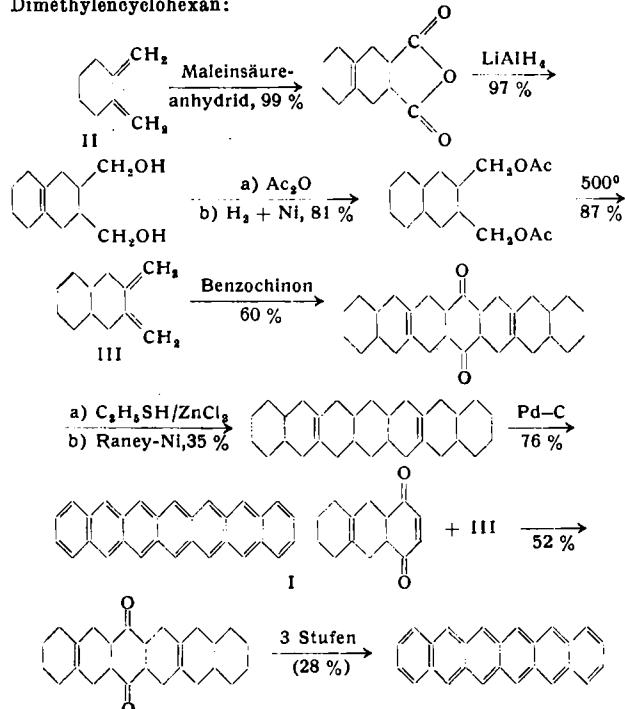
# American Chemical Society

Division of Organic Chemistry Kansas City, 28. März bis 1. April 1954

Aus dem Programm:

W. J. BAILEY und CHIEN-WEI LIAO: Eine neue Synthese für Hexacen und Heptacen (vorgetr. von W. J. Bailey).

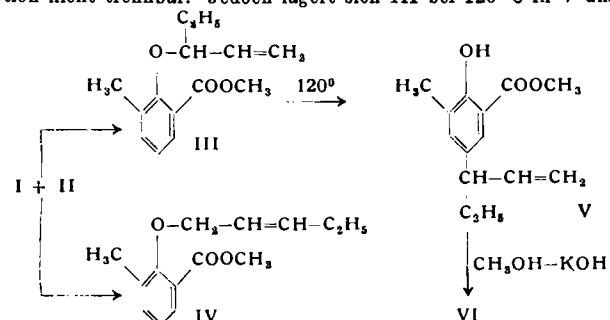
Die kürzlich beschriebene Synthese von Pentacen<sup>1)</sup> wurde auf die Darstellung von Heptacen (I) übertragen, ausgehend von o-Dimethylenecyclohexan:



Durch Umsetzung des Dien **III** mit dem Monoaddukt von **II** und Benzochinon gelang analog der Aufbau von Hexacen. Die Methode stellt ein allgemeines Verfahren zur Synthese linear-kondensierter, mehrkerniger Kohlenwasserstoffe und eine wesentliche Verbesserung gegenüber früheren Synthesen dar<sup>2)</sup>.

S. J. RHOADS, R. RAULINS und R. D. REYNOLDS, Laramie (Wyo.): Darstellung und Umlagerung des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Äthylallylathers des Cresolinsäuremethylesters (vorgetr. von S. J. Rhoads).

Bei der Nacharbeitung der p-Claisen-Umlagerung der isomeren  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Äthylallylather (**III**, **IV**) des Cresolinsäuremethylesters (**I**) wurde entgegen der früheren Angabe gefunden, daß **III** sich ohne Allyl-Wanderung umlagernd. Bei der Umsetzung von **Na-I** mit  $\alpha$ -Äthylallylchlorid (**II**) entsteht eine Mischung von **III** und **IV**, sowie eine Phenol-Fraktion, die die beiden möglichen C-allylierten Phenole enthält. **III** und **IV** sind durch fraktionierte Destillation nicht trennbar. Jedoch lagert sich **III** bei 120 °C in **V** um,



während **IV** unter diesen Bedingungen stabil ist. **V** gibt bei der Hydrolyse mit methanolischen KOH die Phenolcarbonsäure **VI**, Fp 102,5 bis 103 °C, die nicht mit der durch Umlagerung von authentischem **IV**, Fp 115 bis 116 °C, erhältlichen Säure identisch ist. Diese Befunde sprechen für eine Umlagerung von **III** und **IV** nach dem „doppelcyclischen“ Mechanismus von Hurd und Pollock und schließen eine über ein gemeinsames, intermediäres Ion oder Radikalpaar verlaufende aus.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 5603 [1953].

<sup>2)</sup> Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 76, 3009 [1954].

W. E. TRUCE und R. J. McMANIMIE, Lafayette (Ind.): Die Stereochemie der 1,2-Bis-(arylmercapto)-äthylen (vorgetr. von W. E. Truce).

cis-Dichloräthylen reagiert mit p-Thiokresol und Thiophenol in Gegenwart überschüssigen Alkalis unter Bildung von 1,2-Bis-(arylmercapto)-äthylenen, wobei ausgezeichnete Ausbeuten erhalten werden. Von den 2 möglichen geometrischen Isomeren entsteht in beiden Fällen nur eines. trans-Dichloräthylen reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht merklich. Alle 1,2-Bis-(p-tolylmercapto)-äthylenen wurden dargestellt und durch milde Oxydation, wobei keine Isomerisierung eintrat, in die entspr. cis- und trans-Sulfone übergeführt. In der Phenyl-Reihe ist bei den Sulfiden und Sulfonen eine übereinstimmende Zuordnung der cis- und trans-Konfiguration auf Grund der Löslichkeit und des Schmelzpunkts der Isomeren möglich. In der p-Tolyl-Reihe zeigen die Sulfide ein anomales Verhalten von Schmelzpunkt und Löslichkeit, wobei das niedrigschmelzende, lösliche Isomere strukturell zum höherschmelzenden, unlöslichen Sulfon in Beziehung steht. Unter den angewandten Bedingungen erfolgte zwischen Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid und dem Na-Salz des p-Thiokresols keine Reaktion, während sich Trichloräthylen mit letzterem unter Bildung eines Monosulfids, wahrscheinlich C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC(Cl)=CHCl umsetzte. Tetrachloräthylen gab ein Disulfid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC(Cl)=C(Cl)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, das mit Zn-Eisessig leicht zu cis-1,2-Bis-(p-tolylmercapto)-äthylen reduziert werden konnte. Weitere Untersuchungen sollen zur Entscheidung zwischen möglichen Reaktionsmechanismen (z. B. nucleophiler Ersatz von Halogen durch das Mercaptid und Dehydrohalogenierung mit anschließender Addition von H und SAr) beitragen. Außerdem wird die Übertragung dieser stereospezifischen Reaktion, z. B. cis-CH<sub>2</sub>X = CH<sub>2</sub>X + Y → cis-CH<sub>2</sub>Y = CH<sub>2</sub>Y, auf andere nucleophile Reagenzien geprüft.

V. TWEEDE und M. CUSCURIDA, Waco (Tex.): Die Spaltung von Allyl-aryl- und Vinyl-aryl-Äthern durch Lithium-aluminiumhydrid (vorgetr. von V. Tweedie).

Karrer und Ruttner spalteten Phenyl-aryl- und Phenyl-benzyl-Äther mit LiAlH<sub>4</sub> in Gegenwart von Kobaltchlorid, wobei als einziges Spaltprodukt Phenol isoliert wurde. Es wurde die Anwendbarkeit von LiAlH<sub>4</sub> zur Spaltung verschiedener Äthertypen, wie Allyl-aryl- und Vinyl-aryl-Äther, z. B. Phenylallyl-, Phenyl-benzyl-, 1-Naphthyl-allyl-, 2-Naphthyl-benzyl- und Phenyl-vinyl-Äther, untersucht. Außerdem wird die Reaktion von vielen anderen Salzen katalysiert, wobei Nickelchlorid und -nitrat wirksamer als die untersuchten Co-, Cu- und übrigen Salze sind. Es wurde deutlich ein Lösungsmittelleffekt beobachtet: die Spaltung von Phenylallyl-äther verläuft in Tetrahydrofuran zu 90 %, in Äthyläther nur zu 18 %. In allen untersuchten Fällen tritt bei der Hydrogenolyse der Aryl-äther bevorzugt Spaltung der O-Alkylbindung ein. Als Reaktionsprodukte entstanden lediglich Phenole und Kohlenwasserstoffe. Phenylallyl-äther gab Phenol und Propen, 1-Naphthylbenzyl-äther 1-Naphthol und Toluol. Die Ausbeuten der Spaltungsreaktion schwankten zwischen 30 und 90 %.

D. C. ENGLAND, P. ARTHUR jr., B. C. PRATT und G. M. WHITMAN, Wilmington (Del.): Die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Verbindungen (vorgetr. von D. C. England).

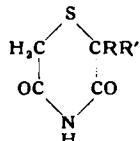
Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an ungesättigte Verbindungen in Gegenwart von Kobaltcarbonyl bei 130 °C in geschlossenen Gefäßen wurden Nitrile dargestellt. Die besten Ergebnisse ergaben Verbindungen des Typs RCH=CH<sub>2</sub>, wobei R Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl, konjugierte Diene und Diels-Alder-Addukte des Cyclopentadiens.

S. SEARLES, Manhattan (Kan.): Die Friedel-Crafts-Reaktion mit Trimethylenoxyd und verschiedenen anderen 1,3-disubstituierten Propanen.

Trimethylenoxyd (**I**) kondensiert sich in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zum 3-Oxypropyl-Derivat (Ausbeute 50 bis 60 %). Die Friedel-Craftsche Alkylierung mit dem cyclischen Äther unterscheidet sich in der Leichtigkeit, mit der die Reaktion abläuft, und der fehlenden Isomerisierung der eintretenden Alkyl-Gruppe deutlich von der Alkylierung mit acyclischen Äthern, z. B. n-Propyläther. Die **I**-Kondensation geht anscheinend über 2 Stufen: 1.) Spaltung in 3-Chlorpropanol-(1); 2.) Alkylierung der aromatischen Verbindung mit dem Chloralkohol.

G. S. SKINNER und J. B. BICKING, Newark (Del.):  
 2,2-Dialkyl-3,5-thiamorpholindione (vorgetr. von G. S. Skinner).

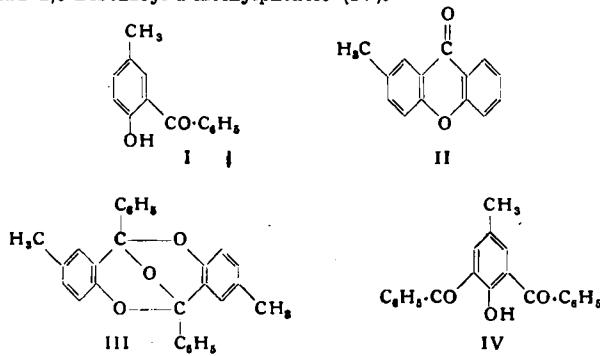
Es wurde eine Reihe von 2,2-Dialkyl-3,5-thiamorpholindionen ( $R=R'-CH_3$ ;  $R=R'-C_2H_5$ ;  $R=R'-n-C_3H_7$ ;  $R=R'-n-C_4H_9$ ;  $R=C_4H_9$ ,  $R'=n-C_4H_9$ ;  $R=C_3H_5$ ,  $R'=C_6H_5$ ;  $R=R'-C_6H_5$ ) dargestellt. Die pharmakologische Prüfung ergab, daß die Verbindungen, ausgenommen die letztergenannte, bei Mäusen eine beträchtliche narkotische Wirkung besaßen; außerdem sind sie



Krampfmittel. Von den verschiedenen Darstellungsmethoden erwies sich als am besten: Hydrolyse des 5,5-Dialkyl-2-imino-4-thiazolidons zu einer Mischung der Mercaptosäure und des Mercaptoamids und Kondensation des Gemisches mit Bromessigsäure oder Chloracetamid zu  $\alpha,\alpha$ -Dialkyl-thiadiessigsäuren oder ihren Amiden. Die Pyrolyse der Amide gab bessere Ausbeuten an Thiamorpholiniden als die der Salze. Die besten Ausbeuten wurden mit Amiden, die sich bei niedrigen Temperaturen zerstzten, erzielt.

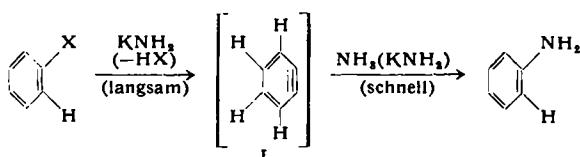
MELVIN S. NEWMAN und A. G. PINKUS, Waco (Tex.): Aluminiumchlorid-katalysierte Reaktionen des Benzotrichlorides mit *p*-Kresol (vorgetr. von M. S. Newman).

Nach Zincke und Suhl entsteht beim Erhitzen von  $\text{CCl}_4$ , p-Kresol und  $\text{AlCl}_3$  4-Methyl-4-trichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on. Bei Versuchen zur Erweiterung dieser Reaktion wurden die Reaktionen zwischen Benzotrichlormethyl bzw. kernchlorierten Benzotrichlormethyl und p-Kresol untersucht und vier verschiedene Typen von Verbindungen erhalten: 2-Oxy-5-methylbenzophenone (I), Xanthone (II) (nur aus o-Chlorbenzotrichlormethyl), Dioxocine (III) und 2,6-Dibenzoyl-4-methylphenole (IV).



JOHN D. ROBERTS, Pasadena (Calif.): *Umlagerung bei der Aminierung von Arylhalogeniden.*

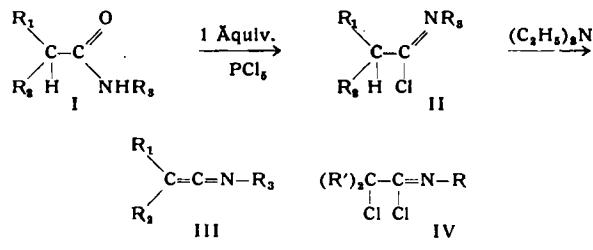
Die Substituenteneinflüsse auf die Umlagerungen bei der Aminierung „nichtaktivierter“ Arylhalogenide mit Alkalimetall-Amiden unterscheiden sich auffallend von den für die gewöhnlichen aromatischen nucleophilen und elektrophilen Substitutionsreaktionen charakteristischen. Zu ihrer Deutung wird ein Elimination-Addition-Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und hierbei eine elektrisch neutrale „Cyclohexadien-in“-Zwischenstufe (I) angenommen. Dieser Mechanismus ermöglicht die Zusammenfassung der bekannten Befunde für eine große Anzahl von Aminierungen nichtaktivierter Arylhalogenide. Mehrere sich aus der



angenommenen langsamen Bildung einer intermediären I-Verbindung ergebende Voraussagen wurden experimentell nachgeprüft. Beim Fehlen eines freien, zum Halogen benachbarten H-Atoms tritt die Aminierungsreaktion nicht ein. z. B. bei Brommesitylen, Bromdurenen, 2-Brom-3-methylanisol.  $^{14}\text{C}_{(1)}$ -Chlorbenzol gibt mit  $\text{KHN}_3$  in flüssigem Ammoniak eine Mischung von  $^{14}\text{C}_{(1)}$ - und  $^{14}\text{C}_{(2)}$ -Anilin.  $\text{D}_{(2)}$ -Chlorbenzol reagiert mit Li-Diäthylamid in Äther oder mit  $\text{KHN}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$  langsamer als gewöhnliches Chlorbenzol.

*C. L. STEVENS* und *J. C. FRENCH*, Detroit (Mich.): Stickstoffanaloga der Ketene. Dehydrohalogenierung von Imidchloriden (vorgetr. von *J. C. French*).

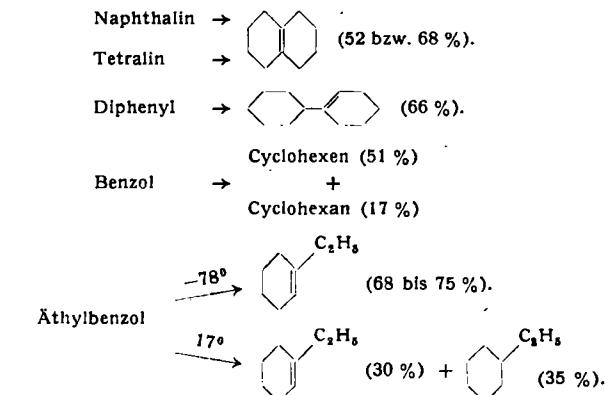
Es wurde eine allgemeine Methode zur Darstellung verschiedenartig substituierter Ketenimine (III) durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Imidchloriden (II) mit einem  $\alpha$ -H-Atom entwickelt. Die Stabilität von II ermöglicht häufig deren Isolierung durch Destillation. Instabilere II sind direkt in die entspr. Ketenimine überführbar. Aus den leicht erhältlichen Amiden (I) wurden III (a:  $R_1C_6H_5$ ,  $R_2C_6H_5$ ,  $R_3p-CH_3C_6H_4$ ; b:  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5n-C_6H_5$ ; c:  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CH_3$ ; d:  $CH_3$ ,  $CH_3p-CH_2C_6H_4$ ; e:  $n-C_4H_9$ ,  $C_2H_5$ ,



$n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) in 55 bis 75 proz. Gesamtausbeute erhalten. Dimerisierung der Ketenimine wurde besonders bei IIIc beobachtet. In diesen Fällen gelang die Darstellung von III durch Entchlorierung von  $\alpha$ -Chlorimidchloriden (IV) in besseren Ausbeuten (IIIc 46%). IIIb wurde nach beiden Methoden in 65 bis 70 proz. Ausbeute erhalten.

ROBERT A. BENKESER, ROBERT E. ROBINSON,  
 DALE M. SAUVE und OWEN H. THOMAS, Lafayette  
 (Ind.): Selektive Reduktionen aromatischer Systeme zu Mono-  
 olefinen (vorgetr. von R. A. Benkeser).

Aromatische Ringsysteme werden durch Lithium in Gegenwart von Äthylamin weitgehend reduziert. Nachstehende Reduktionen wurden mit den angegebenen Ausbeuten ausgeführt.



Da bei dieser Reduktion meist eine Doppelbindung erhalten bleibt, stellt sie eine wertvolle synthetische Methode dar.

*S. T. J. CRISTOL, A. SHADAN und B. FRANZUS, Boulder (Colo): Der stereochemische Verlauf der Hydrolyse von Nitrit- und Nitratestern (vorgetr. von B. Franzus).*

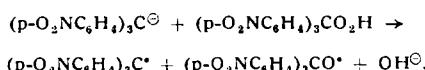
Alkylnitrite und -nitrate können bei der Hydrolyse grundsätzlich eine Spaltung der N—O-Bindungen (I, III) oder der Alkyl-O-Bindungen (II, IV) erleiden. Bei der sauren und alkalischen Hydrolyse von optisch aktivem 2-Oktynitrit besaß das erhaltene 2-Oktanol die gleiche Konfiguration wie das Ausgangsmaterial, d. h. es trat N—O-Spaltung (I) ein. Die Konfiguration des (+)-2-Oktynitrits und -nitrats wurde durch hydrierende Spaltung zu



(+)-2-Oktanol nachgewiesen. Alkalische (bimolekulare) Hydrolyse von optisch aktivem 2-Oktynitrat lieferte 2-Oktanol, wobei die Konfiguration teilweise erhalten blieb und weitgehende Racemisierung stattfand. Neutrale Hydrolyse des optisch aktiven 2-Oktynitrats bewirkte dagegen vorwiegend Inversion der Konfiguration. Die alkalische Spaltung von 2-Oktynitrat erfolgte vorwiegend nach III, die neutrale jedoch nach IV.

M. F. HAWTHORNE und G. S. HAMMOND, Ames (Iowa): *Die Oxydation des Tri-(p-nitrophenyl)-methan-Anions. Eine neue Redox-Reaktion* (vorgetr. von M. F. Hawthorne).

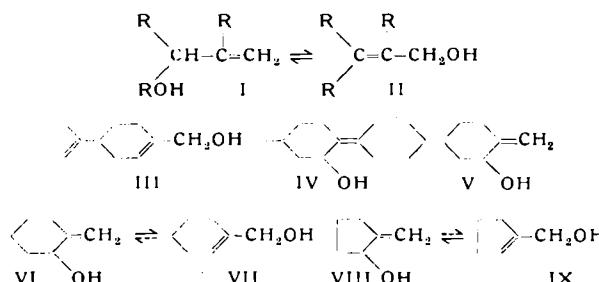
Tri-(p-nitrophenyl)-methan löst sich in alkoholischem KOH mit tiefvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft ziemlich rasch verschwindet. Als Oxydationsprodukte wurden Tri-(p-nitrophenyl)-methylhydroperoxyd, das entspr. Carbinol und p-Nitrophenol isoliert. Es wurde nachgewiesen, daß die beiden letzten Produkte nicht in größeren Mengen durch Zersetzung des Hydroperoxyds während der Luftoxydation des Anions entstehen. Das Carbinol wird durch Übertragung eines Einzelelektrons vom Anion auf das Hydroperoxyd nach folgender Gleichung gebildet:



Bei Behandlung einer Mischung des Hydroperoxyds und Kohlenwasserstoffs mit alkoholischem Alkali entstehen das Radikal und das Carbinol. Wahrscheinlich entzieht das Alkoxy-Radikal dem Lösungsmittel Wasserstoff. Die Herkunft der bei der Oxydation gebildeten kleinen Menge p-Nitrophenol ist noch ungeklärt.

O. H. WHEELER, Lafayette (Ind.): *Spannungseffekte bei der Umlagerung von Naturstoffen.*

Während offenkettige Allylkohole leicht der säurekatalysierten Isomerisierung  $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$  unterliegen, zeigen verwandte Cyclohexan- und Cyclopantan-Verbindungen ein unterschiedliches Verhalten. Perillaalkohol (III) ist stabil; das das isomere Allyl-System enthaltende Pulegol (IV) dagegen wird durch Säurespuren dehydratisiert. Sabinol (V), das das gleiche System in einem Cyclopantan-Ring enthält, zeigt diese Unbeständigkeit nicht. H. C. Brown, J. H. Brewster und H. Shechter haben neuerdings gezeigt, daß eine zu einem 6-Ring exocyclische Doppelbindung Labilität des Rings, eine zu einem 5-Ring exocyclische Doppelbindung Stabilisierung der Moleköl bewirkt. Die Anwendung dieses Prinzips auf Allyl-Systeme in Ringen erlaubt eine Erklärung der genannten Befunde. In den anionotropen Systemen VI und VII, sowie VIII und IX muß das Gleichgewicht im ersten Fall nach der rechten, im zweiten nach der linken Seite verschoben sein. Alkohole der Konstitution VI sollen dennoch instabil, solche der



Konstitution VII stabil gegen Säure, dagegen bei 5-Ringen Verbindungen von Typ VIII säurebeständig und solche der isomeren Struktur IX säureabil sein. Beispiele für diese Gesetzmäßigkeiten bieten die Stabilitätsverhältnisse bei den Terpenalkoholen. Die angestellten Überlegungen geben eine Möglichkeit zur Deutung der Umlagerungen von Terpen- und Steroidalkoholen.

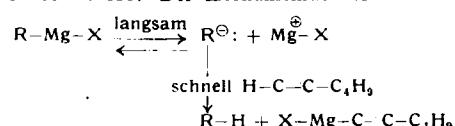
651 Frei P.

W. D. EMMONS, Huntsville (Ala.): *Oxydationsreaktionen mit Peroxytrifluoressigsäure.*

Peroxytrifluoressigsäure (I) stellt ein hervorragendes Reagenz zur Oxydation von Olefinen zu  $\alpha$ -Glykolen, Anilinen zu Nitrobenzolen und Nitrosaminen zu Nitraminen dar<sup>2</sup>. I ist aus 90 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und überschüssiger Trifluoressigsäure oder vorteilhafter durch Zugabe von ausreichend Trifluoressigsäureanhydrid zu 90 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einem chlorierten Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) erhältlich, so daß die entstehende Lösung nur I und Trifluoressigsäure enthält. I reagiert mit Olefinen und negativ substituierten Olefinen rasch unter Bildung von Oxytrifluoracetaten, die durch Methanolysen in  $\alpha$ -Glykole überführbar sind. Die anfänglich beobachtete Verunreinigung der Glykole mit hochsiedenden Äthern des Cellosolve-Typs wird durch Steigerung der wirksamen Konzentration an Triäthylammoniumtrifluoracetat zum Lösungsmittel, in dem die Reaktion abläuft, verhindert. Auf diese Weise werden ausgezeichnete Ausbeuten an reinen  $\alpha$ -Glykolen erzielt. Die Oxydation von Anilinen zu Nitrobenzolen verläuft mit guter Ausbeute in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wobei die Umwandlung von m- und p-Phenyldiaminen in die entspr. Dinitrobenzole besonders bemerkenswert ist. Die Verbindungen fallen in großer Reinheit an und sind frei von Azoxybenzolen. Die Synthese von Nitraminen aus Nitrosaminen durch I-Oxydation verläuft ebenfalls glatt. Beispiele: Octen-(1)  $\rightarrow$  Octadiol-(1,2), Ausbeute 90%; Dodecen-(1)  $\rightarrow$  Dodecadiol-(1,2), 95%; Methylacrylat  $\rightarrow$  Methylglycerat, 70%; Methylmethacrylat  $\rightarrow$  Methyl-1,2-dioxyisobutyrat, 86%; Anilin  $\rightarrow$  Nitrobenzol, 89%; p-Toluidin  $\rightarrow$  p-Nitrotoluol, 73%; p-Phenyldiamin  $\rightarrow$  p-Dinitrobenzol, 86%; m-Phenyldiamin  $\rightarrow$  m-Dinitrobenzol, 76%; Dimethylnitrosamin  $\rightarrow$  Dimethylnitramin, 73%; Diäthylnitrosamin  $\rightarrow$  Diäthylnitramin, 91%; Dibutylnitrosamin  $\rightarrow$  Dibutylnitramin, 92%.

J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGSWORTH und R. DESSY, Pittsburgh (Pa.): *Die Umsetzung von Hexin-(1) mit einigen Alkyl- und Alkenylhalogeniden* (vorgetr. von J. H. Wotiz).

Bei der Reaktion  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{C}-\text{H} + \text{RMgX} \xrightarrow[\text{Ather}]{\text{sied.}} \text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{C}-\text{MgX} + \text{R}-\text{H}$  (Gas) wurde die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bestimmt. Die Halbwertszeit, d. h. die Zeit, bei der die Hälfte der theoretisch möglichen Gasmenge entwickelt ist, und die relative Reaktionsfähigkeit, bezogen auf die Reaktion mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} = 100$ , waren:  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  12660 sec u. 6;  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  13000 u. 6;  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  5025 u. 16;  $n\text{-C}_3\text{H}_8\text{MgBr}$  1360 u. 59;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$  1120 u. 71;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  792 u. 100;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  516 u. 155;  $i\text{-C}_3\text{H}_8\text{MgBr}$  380 u. 210; Allyl-MgBr 185 u. 435. Der Mechanismus der Reaktionen, die



eine Kinetik 1. Ordnung aufweisen, wird diskutiert und der Einfluß des Halogens ( $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ) und der Resonanz ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) untersucht. Die Stabilisierung von  $\text{R}^\ominus$  ist eine Funktion der Zahl der  $\beta$ -H-Atome, wofür die Bezeichnung „Hydridisierung“ vorgeschlagen wird.  $\text{CH}_3\text{MgX}$  enthält keine  $\beta$ -H-Atome und besitzt demgemäß geringe Reaktionsfähigkeit.

— M. [VB 591]

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 4623 [1953].

## 2. Aachener Kunststoff-Kolloquium

16. — 17. Juli 1954

W. HOLZMÜLLER, Leipzig: *Boltzmannstatistik und Platzwechselvorgänge bei Hochpolymeren<sup>1</sup>.*

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsvorgänge und Fließerscheinungen in Hochpolymeren wird im allgem. auf den Exponentialansatz zurückgeführt. Man findet zu hohe Aktivierungsgesetze, bzw. eine schwer erklärbare Temperaturabhängigkeit, denn die verwendete Exponentialformel beruht auf der Boltzmann-Statistik, die eine Unabhängigkeit der der Statistik unterworfenen Teilchen voneinander im thermodynamischen Sinne voraussetzt. Diese Voraussetzung ist in Festkörpern nicht erfüllt. Verwendet man jedoch eine Statistik der Wärmewellen, wobei jedes für einen Platzwechsel in Frage kommende Teilchen gleichzeitig von zahlreichen Wärmewellen beeinflußt wird, dann ändert sich die Platzwechselwahrscheinlichkeit. Bei der Einwir-

kung einer äußeren Spannung treten plastische bzw. plastisch-elastische Verformungen ein, die zu folgender Viscositätsformel führen:

$$\eta = \frac{3 e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \cdot (kT)^{3n} \cdot (3n-1)!}{2 a^3 \cdot v \cdot (2n)^{3n-1} \cdot (\Delta u)^{3n-1}}$$

In dieser Formel bedeuten  $n$  = Kopplungsgrad,  $\Delta u$  = die zu überwindende Potentialschwelle,  $v$  = die Frequenz der Wärmewellen und  $a$  = einen mittleren gegenseitigen Abstand von Teilchen zu Teilchen. Man kann mit dieser Formel die gemessenen Viscositätswerte hochpolymärer Substanzen gut wiedergeben, wobei jedoch die Konstanten  $a$ ,  $v$  und  $n$  unsicher sind und somit diese Formel wesentlich nur Bedeutung hat zur kinetischen Erklärung des Fließmechanismus. Es soll versucht werden durch Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und deren molekularkinetischer Auswertung Hinweise auf den Kopplungsgrad  $n$  zu erhalten.

<sup>1</sup> Z. physik. Chem. 202, 440 [1954] und ebenda, im Druck.