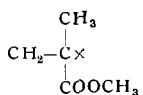
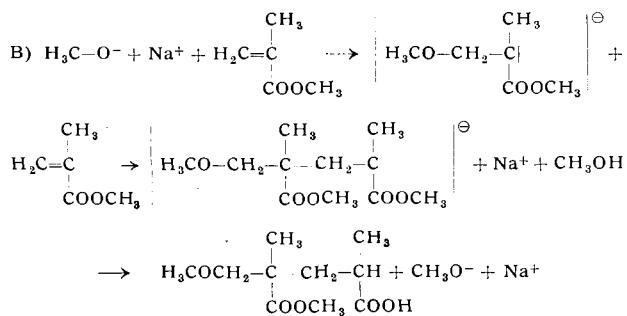


einen Biradikalmechanismus spricht auch die Entstehung von Hexamethylbenzol bei der Zersetzung von Methacrylester und dem Dimeren I nach A.



Oligomere anderer Bauart (2121) können durch Reaktion von Methacrylsäuremethylester mit NaOCH_3 nach einem anionischen Reaktionsmechanismus (B) erhalten werden.



Die Länge der ionischen Reaktionskette hängt von der Menge des anwesenden CH_3OH ab. Mit fallender Methanol-Menge steigt der Polymerisationsgrad des Oligomeren in Übereinstimmung mit dem angegebenen Reaktionsmechanismus. Beim Cracken des thermischen Dimeren I entsteht bei $400-500^\circ\text{C}$ ohne wesentliche Nebenreaktion Monomeres. Die Aufspaltung der 2-2-Bindung erfolgt infolge der Anwesenheit der Doppelbindung in der geschwächten Allyl-Stellung (Staudinger). Das hydrierte Dimere ist bei $400-500^\circ\text{C}$ weitgehend stabil. Beim Trimeren und hydrierten Trimeren werden analoge Verhältnisse gefunden, nur zeigt das Trimere auch in hydrierter Form eine leichtere Abspaltung des ersten Monomerenbestandteils wegen der Anwesenheit des quartären C-Atoms.

Das Crackverhalten des Hochpolymeren spiegelt die an den Oligomeren gefundenen Verhältnisse wieder. Anionisch hergestelltes Polymerisat liefert nur Monomeres, monoradikalisch hergestelltes Polymerisat liefert nur wenig Dimeres neben Monomeren. Abweichend verhält sich Photopolymerisat, das eine viel niedrigere Monomerenausbeute gibt, dafür aber größere Mengen an oligomeren Pyrolyseprodukten. Diese Verhältnisse deuten auf Biradikale bei der Photopolymerisation, wodurch anomale Strukturelemente (1221) in die Polymerisatkette eingebaut werden, die den Ablauf der Crackreaktion stören. Daraus ergibt sich für das ionische Polymerisat ein streng regelmäßiger Bau in 1212-Folge, für das monoradikalische Produkt eine 1212-Struktur mit nur sehr geringen Abweichungen. Das Photopolymerisat hat einen weniger regelmäßigen Bau. [VB 775]

setzungsknoten oder kleinen heterogenen Einschlüssen als Haftstellen (Fixierpunkte) der Bloch-Wand wirken, die sich zwischen diesen Stellen bei ansteigender Feldstärke auswölbt. Von den quantitativen Ergebnissen der theoretischen Folgerungen und Vergleiche mit bekannten Meßbefunden interessiert den Chemiker hauptsächlich der Befund, daß man auf diesem Wege für viele rekristallisierte Metalle, Legierungen und Mischoxyde zu der gleichen Größenordnung der Abstände der wirksamen Fixierpunkte gelangt, die für Versetzungen und Versetzungsknoten bekannt sind ($10^{-4} \dots 10^{-3}$ cm), und die u. a. auch für chemische Reaktionen, katalytische Vorgänge sowie mechanische und elektrische Eigenschaften von Festkörpern bekanntlich grundlegende Bedeutung haben. Eine primitive Berechnung der Auswölbung der Bloch-Wände in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke liefert überraschend genau die an rekristallisiertem Eisen, Nickel, Kobalt und Mn_2Sb ($\text{H} \parallel$ tetrag. Hauptachse, $-34 \dots +16^\circ\text{C}$) von verschiedenen Autoren gemessenen Temperaturgänge der Anfangssuszeptibilität und zwar proportional zu $\text{M}_s/\sqrt{K_1}$ bzw. $\text{M}_s/\sqrt{K_1 + K_2}$, wenn die gemessenen Temperaturgänge der Sättigungsmagnetisierung M_s und der Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 eingesetzt werden. Vermutlich ermöglichen diese Überlegungen und ersten Vergleiche von Theorie und Experiment später weitere Erkenntnisse über Gitterfehlstellen in Festkörpern. [VB 776]

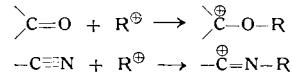
GDCh-Ortsverband Erlangen

am 17. Mai 1956

H. MEEERWEIN, Marburg: *Reaktionen mit Alkyl-Kationen*.

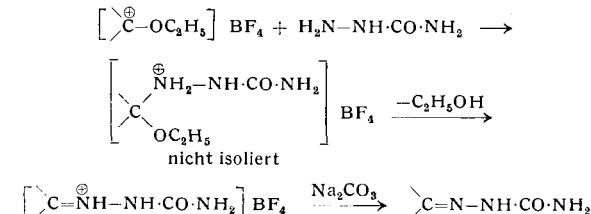
Die Alkylkationen existieren ebenso wie die Protonen nicht in freiem Zustand. Jedoch verhalten sich die Trialkyloxonium-Ionen wie freie Alkylkationen, ebenso wie das Hydroxonium-Ion die Eigenschaften des freien Wasserstoff-Ions zeigt. Auf Grund ihres stark ausgeprägten elektrophilen Charakters besitzen die Alkylkationen die Eigenschaften starker Säuren. Als solehe vereinigen sie sich mit sämtlichen einfachen Anionen, sofern dieselben zur Bildung homöopolarer Verbindungen befähigt sind. Ebenso addieren sie sich an alle organischen Basen, ganz gleichgültig ob es sich um Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-haltige Basen handelt.

Ebenso wie die Protonen aktivieren die Alkylkationen in diesen Additionsprodukten die $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -Bindung unter Bildung von Carbonium-Ionen mit ausgeprägt elektrophilen Eigenschaften:

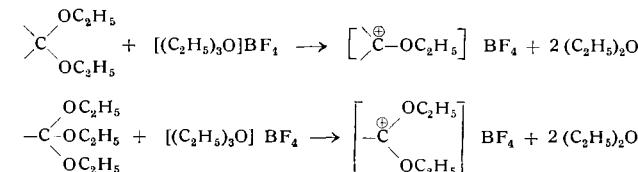


Die Additionsprodukte der Alkylkationen an die organischen Basen sind beständiger, als die entsprechenden Additionsprodukte der Protonen und lassen sich in Form der Fluoroborate oder Hexachloroantimonate meist leicht in reinem Zustand isolieren. Sie eignen sich daher zur Untersuchung säurekatalysierter Reaktionen und gestatten in vielen Fällen die Isolierung der auftretenden Zwischenprodukte.

So läßt sich zeigen, daß bei der säurekatalysierten Semiarbazon-Bildung nur die freie Base, nicht aber das Salz mit der aktivierte Carbonyl-Gruppe reagiert¹⁾:



Bei der sauren Hydrolyse der Acetale und Orthosäureester treten leicht isolierbare Mono- bzw. Di-alkoxy-carboniumsalze als Zwischenprodukte auf²⁾:



¹⁾ J. B. Conant u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 54, 2881 [1932].

²⁾ Vgl. M. M. Kreevoy u. R. W. Taft, Jr., ebenda 77, 5590 [1955].