

## Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie

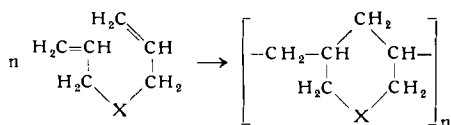
Moskau, 14.–18. Juni 1960

Das Symposium fand unter der Schirmherrschaft der Kommission für Makromoleküle der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie in der Lomonossow-Universität statt. Das Organisationskomitee stand unter der Leitung der Professoren V. A. Kargin, S. S. Medvedev und M. J. Rokklin. Fast 1200 Teilnehmer aus 27 Ländern waren angemeldet. Tagungssprachen waren Russisch, Französisch und Englisch. Das Programm umfaßte 3 Sektionen mit insgesamt 18 Gruppen.

### Aus den Vorträgen:

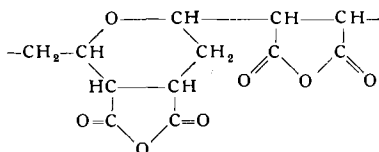
G. B. BUTLER, USA: Neue Ergebnisse bei der Polymerisation durch einen alternierenden intra-intermolekularen Mechanismus.

Butler und Ingley beobachteten 1951, daß bei der Polymerisation von quartären Diallyl-ammoniumsalzen wasserlösliche unvernetzte Polymere entstehen. Hydrierungsversuche und die IR-Spektren ergaben, daß diese Polymeren keine Doppelbindungen enthalten. Zur Erklärung wurde eine alternierende inter-intramolekulare Wachstums-Reaktion angenommen, die zur Bildung cyclisierter Grundbausteine führt.



Diese Annahme wurde u. a. durch Butler an weiteren Divinyl-Monomeren geprüft. Es konnten Polymere erhalten werden, deren Ketten Ringe mit 5 bis 21 Ringgliedern enthalten (man spricht daher auch von „Cyclopolymerisation“).

Die Allyl-, Crotyl- und 3-Butenyl-ester der Monomethylmalein- und -fumarsäure bilden lösliche Polymere, die 23 bis 63 % cyclische Grundbausteine enthalten. Divinyläther wurden mit Maleinsäureanhydrid copolymerisiert und ergaben Polymere folgender Struktur:



Ebenso wurden Divinylsulfon und Divinyl-dimethylsilan mit Maleinsäureanhydrid bzw. Vinylacetat copolymerisiert.

M. A. GUYDERIKH und Mitarbeiter, UdSSR: Herstellung von Polymeren mit Halbleiter-Eigenschaften.

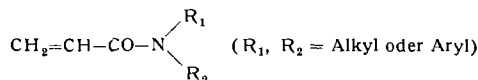
Durch thermische Behandlung von Polyacrylnitril, das durch ionische oder radikalische Polymerisation gewonnen wurde, konnten Polymere erhalten werden, welche die Eigenschaften eines Halbleiters besitzen<sup>1)</sup>. Aus Elektronenresonanz-Spektren ergab sich die Zahl der ungepaarten Elektronen zu  $1 \cdot 10^{18}$  bis  $5 \cdot 10^{19}/\text{g}$ . Die thermoelektromotorische Kraft wurde bestimmt und das Auftreten des Hall-Effektes bewiesen. Zusatz von Kupfer-, Eisen- und Chrom-Ionen zum Ausgangspolymeren verbreitete das Elektronenspinresonanz-Signal. Durch Dehydrobromierung von Bromkautschuk und Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid entstehen ungesättigte Polymere. Halbleiter-Eigenschaften wurden ferner gefunden bei Kondensationsprodukten aus Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon.

K. BUTLER, P. R. THOMAS und G. J. TYLER, England: Stereospezifische Polymerisation von einigen polaren Vinyl-Monomeren.

Über die stereospezifische Polymerisation von polaren Vinyl-Monomeren ist wenig bekannt geworden. Zu nennen sind die Arbeiten über Vinyläther, Alkylenoxyde, Alkylmethacrylate, Acrylate, Vinyltrifluoracetat und N-Isopropylacrylamid. Es läßt sich die Regel ableiten, daß Monomere, die in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung verzweigt sind, in guter Ausbeute hochkristalline, taktische Polymere liefern. Ausbeute, Kristallinität und Eigenschaften der entstehenden Polymeren hängen vom Katalysator, der Temperatur und dem Reaktionsmedium ab.

<sup>1)</sup> A. V. Topchiev u. Mitarb., Chem. and Ind. 1960, 184.

Um den Einfluß von Substituenten auf den Ablauf einer stereospezifischen Polymerisation polarer Vinyl-Monomere zu untersuchen, wurden N,N-disubstituierte Acrylamide



mit verschiedenen Katalysatoren polymerisiert. Es zeigte sich, daß metallorganische Verbindungen der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems in guter Ausbeute hochkristalline taktische Polymere liefern, wenn man in Kohlenwasserstoffen arbeitet. Je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Suspensionsmittels ist, desto größer ist die Taktizität. Dagegen ist beispielsweise beim Arbeiten in Äther oder tert. Aminen bei gleicher Initiatorkonzentration die Taktizität, das Molekulargewicht und die Ausbeute der entstehenden Polymeren geringer. Initiatoren des „Elektronen-Transfer“-Types wie Naphthalin-natrium und Stilben-lithium geben im allgemeinen Polymere mit niedriger Taktizität. Der Unterschied zwischen taktischen und ataktischen Poly(N,N-disubstituierten)acrylamiden äußert sich am stärksten in den Schmelzpunkten (so schmilzt das ataktische Poly(N,N-di-n-butyl)acrylamid bei 60 °C und das taktische bei 350 °C) sowie im Lösungsverhalten (Aceton löst das ataktische, nicht aber das taktische Polymere).

V. A. KARGIN und N. A. PLATÉ, UdSSR: Polymerisation und Pfpreaktionen an frischen Oberflächen.

Wenn man ein Monomeres und eine feste anorganische Substanz unter Stickstoff mechanisch stark beansprucht, beispielsweise durch heftiges Rühren oder Mahlen bzw. durch Vibration (50 Hz), dann gelingt es, das Monomere zur Polymerisation zu bringen. So kann man Methacrylat und Acrylnitril durch starkes Dispergieren mit folgenden Substanzen polymerisieren: Fe, Mg, Al, Ni; ferner BaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Quarz, Glas, Silicagel, Ruß und Graphit. Es wird angenommen, daß von den frischen Bruchstellen aus Elektronen zum Monomeren übergehen können und somit dessen Polymerisation auslösen, oder daß das Monomere direkt auf die Oberfläche der anorganischen Substanz aufwächst. Die Polymerisation kann durch die Viskositätszunahme des Reaktionsmediums verfolgt werden. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren liegen zwischen 20000 und 40000. Anstelle der anorganischen Materialien können auch kristalline Salze organischer Säuren verwendet werden.

D. B. ANDERSON, G. M. BURNETT und A. C. GOWAN, England: Einige neue Effekte bei der Lösungspolymerisation.

Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Halogenbenzolen oder Naphthalin mit Azodiisobutyronitril als Initiator steigt die partielle Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung an. Bei einer bestimmten (kleinen) Monomerkonzentration ergibt sich ein Maximum. Die Reaktionsordnung, bezogen auf das Monomere, ist kleiner als 1. Bei allen Monomerkonzentrationen ist die Geschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Initiatorkonzentration. In der Reihenfolge Chlor-, Brom-, Jodbenzol (abnehmende Elektronegativität) steigt der Effekt an. In keinem Fall werden Lösungsmittelbruchstücke in das Polymere eingebaut, was mit Hilfe markierter Lösungsmittel nachgewiesen wurde. Dibenzoyl-, Di-tert.-butylperoxyd und Azodicyclohexylnitril zeigen ähnliche Effekte. Die Starterradikale reagieren entweder direkt mit einem Monomermolekül unter Kettenstart, oder sie lagern sich erst an ein Lösungsmittelmolekül an und reagieren dann mit dem Monomeren unter Kettenstart. Die Startgeschwindigkeit ist daher die Summe dieser beiden Reaktionen. Trägt man das Quadrat der reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Lösungsmittelkonzentration auf, so ergibt sich eine lineare Beziehung. Das beweist die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen. Die Elementarvorgänge sind noch unbekannt.

B. M. E. van der HOFF, Kanada: Durch Cumolhydroperoxyd initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol.

Bei der Emulsionspolymerisation von Styrol mit Cumolhydroperoxyd als öllöslichem Initiator ist die Geschwindigkeit der Reaktion vergleichbar mit der von wasserlöslichen Initiatoren; bei sehr kleinen Cumolhydroperoxyd-Konzentrationen ist sie gleich der durch Kaliumpersulfat initiierten Reaktion. Daraus wird ge-

schlossen, daß pro Latexteilchen nur ein Polymerradikal wirksam ist, obwohl das Cumolhydroperoxyd in zwei radikalische Bruchstücke zerfällt. Eines der Initiatorradikale muß durch Übertragungs- oder Nebenreaktionen in die andere Phase übergehen. Aus der Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit pro Latexteilchen und dem mittleren Polymerisationsgrad bei wachsenden Initiator Mengen wurde die recht große Übertragungskonstante des Cumolhydroperoxyds bestimmt; ihre Aktivierungsenergie beträgt etwa 3 kcal/Mol.

A. L. KLEBANSKY und O. A. TIMOFEEV, UdSSR: *Über die Polymerisation von Hexafluorbutadien-1,3 und die Copolymerisation mit anderen Dienen.*

Die Polymerisation von Hexafluorbutadien (I) findet nur mit radikalischen Initiatoren in Emulsion (Aminoester) um  $pH=1,3$  statt. Das Polymere hat im Gegensatz zum Polytetrafluoräthylen einen niedrigen Schmelzpunkt und ist relativ unbeständig. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Copolymerisation von I mit Chloropren (II), Fluoropren (III) und Isopren (IV) wurde in Emulsion und Lösung untersucht und die Copolymerisationsparameter bestimmt.

$$r_{II} = 5,47 \quad r_I = 0,1; \quad r_{III} = 2,93 \quad r_I = 0,24; \quad r_{IV} = 1,19 \quad r_I = 0,78$$

Bezogen auf die Reaktivität von Hexafluorbutadien ist II 10-mal, IV 8-mal und III 2,4-mal aktiver. Dieses Verhalten kann durch eine Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen an den doppelt gebundenen C-Atomen und eine Schwächung des Konjugationseffektes durch die stark polaren F-Atome erklärt werden. Ähnliche Effekte werden auch bei Dien-Synthesen an I beobachtet.

G. A. RAZUVAYEV, L. M. TERMAN, V. R. LIKHTE-ROV und V. S. ETLIS, UdSSR: *Radikalreaktionen beim Zerfall einiger Peranhydride und Perester.*

Die Zerfallskinetik und die Reaktionsprodukte des thermischen Zerfalls von Acetyl-cyclohexylsulfonyl- (I), Dibenzyl- (II) und Dicyclohexyl-peroxydicarbonat (III) in Lösungsmitteln wurden untersucht. In Bezug auf die Peroxyd-Konzentration ist die Reaktion erster Ordnung. Der primäre Zerfallsprozeß ist die radikalische Spaltung der Peroxyd-Bindung. In Lösungsmitteln, die leicht H-abgeben können (Isopropanol), bilden sich aus I die Sulfonsäure, aus II und III die entsprechenden Alkohole. In Benzol und  $CCl_4$  disproportionieren die freien Radikale und bilden hauptsächlich ungesättigte Sulfonsäuren, Carbonyl- und Alkohol-Verbindungen. I liefert beim Zerfall Cyclohexyl-sulfonsäuremethylester und  $CO_2$ .

Kh. S. BAGDASORYAN und Z. A. SINITSYNA, UdSSR: *Inhibierung der Polymerisation durch aromatische Verbindungen.*

Bei der Polymerisation von Vinylacetat nimmt der inhibierende Einfluß aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge Toluol, Diphenyl, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen zu. Der Inhibitionseffekt steigt bei der Einführung elektronen-abstoßender oder -anziehender Gruppen in den Benzolring. Es besteht keine Beziehung zwischen den Übertragungskonstanten und den Hammett-Konstanten. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat liegen ähnliche Verhältnisse vor. Die Übertragungskonstanten sind aber 3- bis 4-mal kleiner als bei Vinylacetat. Bei Nitro-Verbindungen als Inhibitoren reagiert das Makroradikal mit der Nitro-Gruppe wahrscheinlich unter Übertragung eines  $\beta$ -ständigen H-Atoms an die Nitro-Gruppe.

M. KRYSZEWSKI und B. GROSMAŃOVA, Polen: *Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen.*

Eine Methode zur Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen beruht auf der Änderung des Grades der Polarisation einer Monomerlösung, die etwa  $10^{-6}$  g/ml einer fluoreszierenden Substanz enthält (das Monomere darf nicht fluoreszieren), welche die Polymerisationskinetik nicht beeinflusst. Die Fluoreszenz wird durch Licht einer Wellenlänge erregt, die keine Polymerisation auslöst. Der Apparat besteht aus einem thermostatischen Reaktionsgefäß und einer empfindlichen Anordnung zur Messung des Grades und der Intensität der Polarisation des Lichtes. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Methyl- und von Butylmethacrylat ist eine Zeit konstant, steigt dann aber stark an; das stimmt mit anderen Beobachtungen überein.

G. I. KUDRIAVTSEV, E. A. VASILIEVA-SOKOLOVA und Mitarbeiter, UdSSR: *Umsetzungen zwischen Polychlor-methylacrylat und Aminen.*

Bei der Reaktion von Polychlor-methylacrylat mit Aminen findet eine Dehydrochlorierung des Polymeren zu 85–97 % statt. Primäre Amine geben eine teilweise Aminierung; die Produkte enthalten pro 100 Monomer-Einheiten bis zu 15 Amino-Gruppen. Mit tert. Aminen erhält man zu einem geringen Teil eine Quaterni-

sierung. Neben der HCl-Abspaltung findet eine Aminolyse der Estergruppen statt. Mit prim. Aminen verläuft sie quantitativ, bei sek. Aminen beträgt der Umsatz 50–60 %. Nach der Dehydrochlorierung enthalten die Produkte nur 5–10 % isolierte Doppelbindungen (bezogen auf die abgespaltene HCl-Menge). Während der Reaktion tritt Cyclisierung ein wie bei niedermolekularen Dienophilen.

G. SMETS und W. DE LOECKER, Belgien: *Reaktionskinetik und Taktizität bei Makromolekülen.*

Copolymere aus Methacrylsäure und Methylmethacrylat wurden durch partielle Hydrolyse von Methylmethacrylaten verschiedener Taktizität hergestellt. Ataktisches Polymeres wurde mit Benzoylperoxyd als Initiator dargestellt und mit konz. Schwefelsäure bis zu verschiedenen Umsätzen hydrolysiert. Syndiotaktisches Polymeres (A) wurde mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen; es löst sich sehr langsam in konz. Schwefelsäure, hydrolysiert aber sehr schnell; daher konnten Säure-Ester-Copolymere nur mit hohem Säuregehalt untersucht werden. Ein Polymeres (B), das bei  $-20^\circ C$  in Toluol in Gegenwart von Benzoin mit UV-Licht erhalten wurde, löst sich leicht in konz. Schwefelsäure, hydrolysiert aber langsamer als A.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von syndiotaktischem Copolymeren (A) sind 4- bis 5-mal größer als die des gewöhnlichen. Es kann nur bis 86 % hydrolysiert werden, unabhängig vom Neutralisationsgrad (ein Reaktionsschritt). Das normale Polymere zeigt zwei Reaktionsstufen, wobei sich die Geschwindigkeiten um etwa  $\frac{1}{2}$  unterscheiden. Für beide Proben ändern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Neutralisationsgrad. Die Aktivierungsenergie beträgt für beide Proben 23 kcal/Mol. Das Copolymere aus B hydrolysiert 4-mal langsamer als das gewöhnliche und unabhängig vom Neutralisationsgrad. Es enthält Esterfunktionen, die nicht hydrolysiert werden können. Seine Struktur ist komplex; wahrscheinlich besteht es aus gewöhnlichen Polymeren und einer anderen, möglicherweise isotaktischen Struktur, die resistent ist sowohl bei der Schwefelsäurehydrolyse als auch während der Hydrolyse des Copolymeren.

A. YAKUBOVITCH, G. YA. GORDON und Mitarbeiter, UdSSR: *Studien über die chemischen Umwandlungen von Polycarbonaten.*

Bei der Fraktionierung von Chloroform-Lösungen mit Methanol und beim Aufbewahren der Lösungen mit einem geringen Alkoholgehalt wird eine langsam fortschreitende Viscositätsabnahme festgestellt. HCl wirkt als Beschleuniger. Aceton und Petroläther verhalten sich indifferent. Sehr schnell tritt die Alkoholyse mit alkalischen Alkalilösungen ein.

Beim Schmelzen der Polycarbonate (ca.  $300^\circ C$ ) unter Sauerstoff-Ausschluß verschwindet die Polydispersität, wie Fraktionierungsversuche gezeigt haben; das viscosimetrisch bestimmte Molekulargewicht nimmt ab. Um  $350^\circ C$  tritt Decarboxylierung und zum geringen Teil Vernetzung ein.

Polycarbonate mit Acyl-Endgruppen geben beim Erhitzen auf  $270$ – $300^\circ C$  eine weitere Polykondensation unter HCl-Entwicklung. Das viscosimetrisch bestimmte Molekulargewicht steigt um das 3- bis 4-fache. Eine zusätzliche Polykondensation ohne HCl-Entwicklung kann auch durch die während der Reaktion gebildeten phenolischen Endgruppen eintreten. Titanalkoholat wirkt dafür als Katalysator. Mit anderen Polyestern, z. B. Poly-bis(phenyl)-2,2-propanterephthalat, tritt bei  $300^\circ C$  ohne Katalysator eine Reaktion ein.

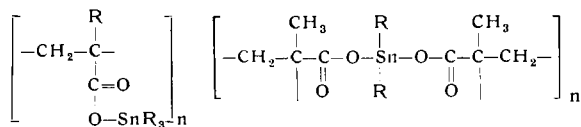
N. S. NAMETKIN, A. V. TOPCHIEV und S. G. DURGARYAN, UdSSR: *Synthese von silicium-organischen Polymeren mit  $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$  als Katalysator.*

Die beschriebene Synthese von silicium-organischen Polymeren geht aus von Alkylsilanen. Die Polymerisation wird in n-Heptan bei  $50$ – $70^\circ C$  mit  $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$  als Katalysator ausgeführt. Größte Ausbeuten an Polymerem werden erzielt, wenn das Molverhältnis von  $(C_2H_5)_3Al : TiCl_4$  1:2, 1:3 oder 1:4 beträgt. Dabei werden sowohl kristalline als auch flüssige Polymere erhalten. So entsteht z. B. bei der Polymerisation von Methyl-phenyl-dialkylsilan mit ungefähr 30 % Ausbeute ein Festkörper, dessen isotaktischer Anteil (nach der Extraktion mit Äther) zwischen 400 und  $410^\circ C$  schmilzt.

M. F. SHOSTAKOVSKY, S. P. KALININA, V. N. KOTRELEV, D. A. KOTCHKIN, G. I. KUZNETSOVA, L. V. LAINE, A. CH. BORISOVA und V. V. BORISENKO, UdSSR: *Zinn-organische Polymere.*

Zinn-organische Monomere und Polymere dienen als Insektizide, Stabilisatoren für Polyvinylchlorid und Farben, als Spezialkautschuk und als Fäulnisschutz für Holz und Textilien. Es wurde eine Reihe zinnorganischer Polymere synthetisiert, meist ausgehend von

Trialkyl/Aryl-zinnmethacrylat,  $R_3SnO-CO-C(CH_3)=CH_2$ , und Dialkyl/Aryl-zinndimethacrylat;  $R_2Sn[O-CO-C(CH_3)=CH_2]_2$ . Die bei der Polymerisation von Organo-zinn-estern erhaltenen hochmolekularen Verbindungen haben die Strukturen:



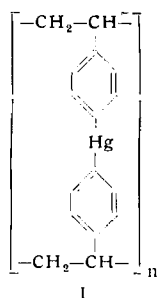
Organo-zinn-ester können mit ungesättigten Monomeren wie Methylmethacrylat, Styrol, Acrylnitril, Cyclopentadien usw. copolymerisiert werden. Die Copolymerisate sind mechanisch feste transparente Materialien, die in beträchtlichem Ausmaß Röntgenstrahlen absorbieren. Organo-zinn-ester, die in der Seitenkette  $R = \text{Amyl}$ , Hexyl oder höher aliphatische Reste tragen, polymerisieren schon bei Zimmertemperatur und bilden weiche und elastische Polymere.

Außerdem wurde das Dialkyl/Aryl-zinnoxid  $[R_2SnO]_n$ , beschrieben. Die Verbindung ist vermutlich hochmolekular. Das Debyeogramm zeigt, daß das Polymere regelmäßig orientiert ist. Die Polymeren sind hoch reaktiv und sind Ausgangsmaterialien für neue Organo-Zinn-Verbindungen und eine Anzahl Organo-Zinnelementverbindungen, wie Organozinsilicon, Organozinblei und andere Derivate.

M. M. KOTON, T. M. KISELEVA und F. S. FLORINSKY, UdSSR: Effekt chemischer Konstitution ungesättigter metallorganischer Verbindungen auf die Polymerisationsaktivität.

Die Polymerisations- und Copolymerisationsfähigkeit von Allyl- und Vinyl-Derivaten des Zinns und Bleis, von Zinn-, Blei- und Quecksilber-methacrylaten sowie von metallhaltigen Styrolen wurde untersucht. Dabei zeigte sich, daß Allyl-Derivate von Zinn und Blei sowie Vinyl-Derivate von Zinn unter den Bedingungen der Radikalpolymerisation nicht polymerisieren und auch einen Inhibitionseffekt auf die Polymerisation von Vinyl-Monomeren (Styrol, Methylmethacrylat) ausüben. Der Effekt wächst mit der Anzahl der Allyl- und Vinyl-Gruppen in der metallorganischen Verbindung. Die Inhibitionswirkung dieser Verbindungen ist wie folgt abgestuft: Tetraallylzinn > Tetravinylzinn > Allyltrimethylzinn > Diallyldiphenylzinn > Allyltriphenylzinn > Vinyltriphenylzinn > Vinyltrimethylzinn.

Ist das Metall in der metallorganischen Verbindung jedoch über eine polare Gruppe,  $COO^-$ , oder einen Benzol-Ring gebunden wie in den Allyl- und Acryl-zinn-, -blei- und -quecksilber-Derivaten von



Acrylat und Methacrylat, so polymerisieren sie leicht und geben auch Copolymere mit anderen Vinyl-Monomeren. Weiterhin wurden Hg- und Pb-haltige Styrol-Derivate wie p-Phenylquecksilberstyrol, p-Styrol-triphenylblei und p-Styrol-triphenylzinn synthetisiert und unter radikalischen Bedingungen polymerisiert. Auch Copolymere mit anderen Vinyl-Monomeren werden so erhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der metallierten Styrole ist größer als die der unsubstituierten. Außerdem wurde ein dreidimensionales Polymeres der Struktur I synthetisiert, das sich erst oberhalb von 250 °C unter Abspaltung von Hg zersetzt.

J. F. FORKOS, P. F. BRUINS und H. P. GREGOR, USA: Bor-, Molybdän- und Wolframsäure-Ionenaustausch-Polymere.

Durch Reaktion von Polyvinylalkohol mit Bor-, Molybdän- und Wolfram-Salzen werden unter dem Einfluß geeigneter Vernetzungsreagentien Polymere erhalten, die mit einer Reihe organischer Verbindungen Komplexe bilden, viele anorganische Anionen und Kationen aber nicht binden. Die Bor-, Molybdän- und Wolframsäureester reagieren oder adsorbieren organische Verbindungen, die allgemein als Chelat-Reagenzien bezeichnet werden. Dazu gehören mehrbasige Säuren, Dialdehyde und Diketone, Polyhydroxyverbindungen und Aminosäuren.

Von den drei dargestellten Austauschern ist das Molybdän-Polymere besonders brauchbar. Es hat gegen Citronensäure eine Kapazität von 3 mÄqu./g oder einem mMol/g Austauscher. Die Polymeren sind im  $pH$ -Bereich von 1–12 stabil. Sie reagieren ziemlich schnell mit den meisten organischen Verbindungen. Halbwertszeiten von ungefähr 50 min werden beobachtet.

Die Austauscher können leicht durch saure oder basische Lösungen regeneriert werden, wobei sich die Eigenschaften der Harze nur wenig verschlechtern. Die Wirksamkeit der Regeneration ist hoch, woraus geschlossen werden kann, daß keine irreversiblen Reaktionen mit dem Polymeren stattgefunden haben. Anwendungen dieser Adsorptionssäulen zur Trennung von biologisch interessanten Verbindungen wurden beschrieben.

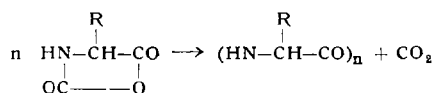
H. P. GREGOR und M. BELTZER, USA: Pyrogallol-Redox-Polymere.

Redoxharze wurden durch Kondensation von Pyrogallol und Formaldehyd sowohl unter sauren als auch basischen Bedingungen hergestellt. Gelegentlich wurde auch o-Benzaldehyd-sulfonat mit einkondensiert, um dem Harz eine poröse Struktur zu geben. Das Harz wird in einer Korngröße von 0,4 mm angewendet, hat bei  $pH = 0,69$  ein Normalpotential von 0,640 bis 0,715 Volt und eine Kapazität von 7–8 mÄqu./g. (Normalpotential von Pyrogallol bei  $pH = 0,69$ : 0,675 Volt). Das oxydierte Harz wird mit einer 0,1 m  $NaHSO_3$ -Lösung in 0,2 m  $NaOH$  schnell und quantitativ regeneriert. Die Harze sind gegenüber milden Oxydationsmitteln mit geeignetem Oxydationspotential brauchbare Reduktionsmittel. Sie sind besonders geeignet zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff. Sie haben den Vorteil, daß bei der Reduktion keine Fremdionen eingebracht werden. Bei hohen  $pH$ -Werten werden die Harze jedoch durch Sauerstoff oder  $KMnO_4$  irreversibel verändert.

Die chinoiden Form des oxydierten Harzes kann auch als mildes Oxydationsmittel wirken, hier ist das Harz jedoch zu dicht, um brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten und Kapazitäten zu erzielen.

E. KATCHALSKY, Israel: Synthese linearer und verzweigter Poly- $\alpha$ -aminosäuren.

Die Darstellung der Poly- $\alpha$ -aminosäuren gelingt durch Polymerisation über die Anhydride der N-Carboxy- $\alpha$ -aminosäuren in Anwesenheit von prim., sek., tert. Aminen, anderen starken Basen, Natriummethylat oder metallischem Natrium.



Die Polymerisation mit Natriummethylat soll im Gegensatz zu der mit Aminen katalysierten über einen Ionenmechanismus verlaufen.

Es wurden saure, basische und neutrale  $\alpha$ -Aminosäuren, solche mit Imid-Gruppen oder ohne sonstige funktionelle Gruppen polymerisiert. Ausgehend von optisch aktiven Aminosäuren werden auch optisch aktive Polyaminosäuren erhalten; in einigen Fällen tritt Racemisierung ein. Bei der mit prim. und sek. Aminen katalysierten Polymerisation werden Polymerisationsgrade zwischen 10 und 200 erreicht, Katalyse mit Natriummethylat und tert. Basen führt zu Polymeren mit einem mittleren Molgewicht bis  $10^6$ . Es wurden synthetisiert: Poly-L-prolin, Poly-L-serin und Poly-O-phosphoryl-L-serin, Poly-L-methionin, Poly-L-lysin, Poly- $\alpha$ -L-glutaminsäure, Poly-L-tyrosin.

Polyaminosäuren mit basischen Seitenketten und auch Eiweiß wurden an den freien Amino-Gruppen erneut mit N-Carboxyanhydriden ungesetzt. Bei dieser Reaktion werden an die Hauptkette Seitenketten ankondensiert. So erhaltene Verbindungen werden Multipolyaminosäuren genannt: Multipoly-DL-alanyl-poly-lysin, Multipoly-L-lysyl-poly-L-lysin, Multipoly-L-tyrosyl-poly-L-lysin, Multipoly-L-lysyl-poly-DL-ornithin, Multipoly-L-glutamyl-poly-L-lysin.

A. A. BERLIN, E. A. PENSKEYA und G. I. VOLKOVA UdSSR: Mechanochemische Veränderungen und Blockpolymerisationen bei gefrorenen und wieder aufgetauten Stärkelösungen.

Während des Frierens von wäßrigen Lösungen oder Suspensionen von hochmolekularen Verbindungen wird ein Abbau von Makromolekülen beobachtet, der offenbar von den Drücken herrührt, die beim Phasenübergang von flüssig zu fest und durch das Wachstum von Eiskristallen entstehen. Als Folge werden aktive Abbauprodukte gebildet, die zu weiteren chemischen Veränderungen Anlaß geben.

Produkte des kryolytischen Abbaues von Stärke, die durch einmaliges oder wiederholtes Frieren und Schmelzen von  $-4^\circ C$  zu  $-195^\circ C$  und Erwärmen auf  $-3$  bis  $-4^\circ C$  erhalten werden, zeigen vermehrte reduzierende Eigenschaften, einen Anstieg der Jodzahl, eine Abnahme des  $h_{sp}$ -Wertes, ein Auftreten einer wasserlöslichen Fraktion, eine Verschiebung des Maximums der Absorption des Jod-Komplexes zu kürzeren Wellenlängen (von 580 bis 600 m $\mu$  zu 540–560 m $\mu$ ) und eine Verdoppelung der Hydrolysegeschwindigkeit unter der Einwirkung von Mineralsäuren. Dies wird durch einen Abbau des Makromoleküls erklärt.

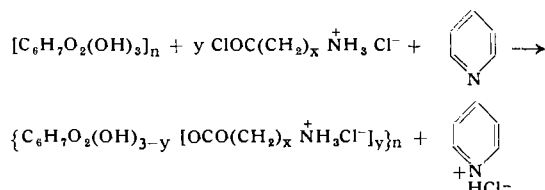
Erhitzt man das kryolytische Abbauprodukt von Stärke über längere Zeiten in Luft, so wird anschließend eine Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit beobachtet. Dieser Effekt wird bei gleicher Behandlung in Inertgas nicht gefunden. Daraus wird geschlossen, daß die Zunahme der Reaktivität von kryolysierter Stärke die Folge der Bildung von labilen Peroxyden im Stärkemolekül ist.

Um den Effekt des mechanischen Kettenabbaues auf die Aktivität von Enzymen zu studieren, wurde die Aktivität von kryolytisch abgebauter Amylase und Pepsin bestimmt. Im Gegensatz zu unbehandelten Enzymen zeigen kryolysierte Proben eine Zunahme ihrer Aktivität.

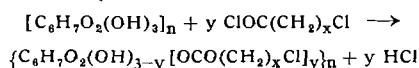
Die Vermutung, daß bei der kryolytischen Behandlung von Stärke und anderen Makromolekülen Radikale entstehen, führt dazu, mit solchen Lösungen eine radikalisch eingeleitete Polymerisation zu versuchen. So werden in der Tat aus Styrol-Monomeren und Stärkelösung bei kryolytischer Behandlung Blockcopolymere gebildet.

**Z. A. ROGOVIN, V. A. DEREVITSKAYA, SUNTUN, CHZANWAY-GAN und L. S. GALBRAIKH, UdSSR:** Synthese einiger neuer Cellulose- und anderer Polysaccharid-Derivate.

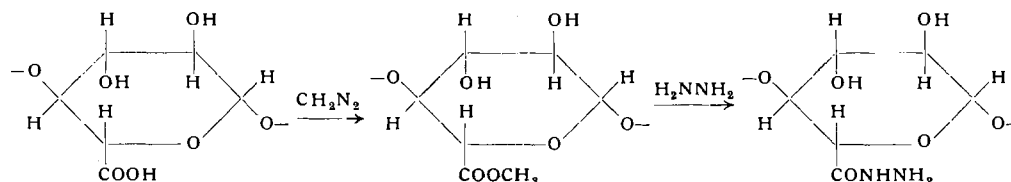
Es wurde eine Methode beschrieben, um Ester aus Cellulose und Aminosäuren darzustellen. Die Reaktion nimmt folgenden Verlauf:



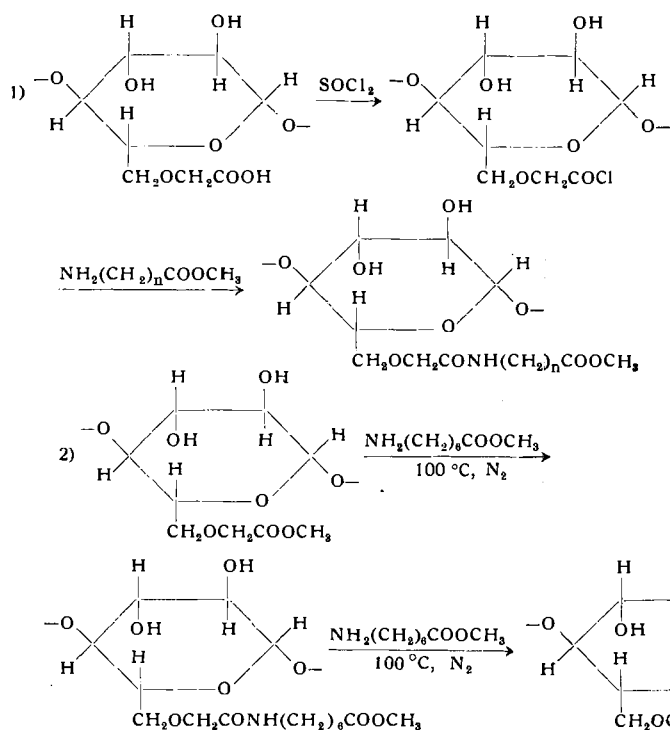
Desgleichen wurden auch Celluloseester mit  $\omega$ -Chlorvaleriansäure,  $\omega$ -Chloroanthranthensäure sowie gemischte Ester mit Essig- und Chlorvaleriansäure synthetisiert.



In der Absicht, die Eigenschaften von Polysacchariden zu modifizieren, wurden Monocarboxycellulose-amide und -hydrazone hergestellt.



Weiterhin sind Cellulose-Polyamid-Pfropfpolymeren mit Polyamid-Molekülen in der Seitenkette entwickelt worden. Ausgehend von Carboxymethyl-cellulose bieten sich hierfür zwei Möglichkeiten:



Neben den Cellulose-Polyamid-Pfropfpolymeren wurden auch solche aus Cellulose und Polyester beschrieben.

**M. MAGAT, Frankreich:** Der Einfluß ionisierender Strahlung auf Polymerisationssysteme.

Acryl-Monomere, Styrol, Isobutylen, Formaldehyd, Acetaldehyd und Hexamethylen-cyclosiloxan werden unter dem Einfluß von Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen bei tiefen Temperaturen und insbesondere in fester Phase polymerisiert. Es wird unterschieden zwischen der eigentlichen Polymerisation und dem „post-effect“, einer weiteren Polymerisation, die beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Temperaturen oberhalb des Monomerschmelzpunktes stattfindet. Die Polymerisation des kristallinen Formaldehyds, möglicherweise nach einem radikalischen Mechanismus, ist umso rascher, je niedriger die Bestrahlungstemperatur ist, und verläuft oft explosionsartig. Kristalliner Acetaldehyd wurde mit Ausbeuten bis zu 70 % in ein Polymeres von hohem Molekulargewicht übergeführt.

**W. A. KARGIN und B. A. KUBANOW, UdSSR:** Polymerisations-Reaktionen an unlöslichen, molekular-dispersen Substanzen.

Es wurde gezeigt, daß anorganische Salze und Oxyde wie  $BeCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $TiCl_3$  und  $MoO_3$  im molekular-dispersen Zustand oder in Form von Kristallen mit starken Fehlstellen zu Polymerisationsinitiatoren für Styrol, Isopren u. a. bei deren Schmelztemperaturen werden. Metalle wie Mg, Hg, Zn, Cd konnten die Polymerisation von Acrylmonomeren im festen, kristallinen Zustand auslösen, wenn molekulare Mischungen von Monomerem und Metall unter  $-100^\circ\text{C}$  abgekühlt wurden. Das so erhaltene Polymethylmethacrylat ist isotaktisch, was auf den hohen Ordnungsgrad des Monomeren im kristallinen Zustand zurückgeführt wird.

**B. L. JERUSALIMSKY, WAN FO-SUN und A. P. KAVUNENKO, UdSSR:** Untersuchungen über die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Schwermetallsalzen und die Verwendung von magnesiumorganischen Verbindungen und ihren Komplexen als Polymerisationsinitiatoren.

Durch Reaktion von beispielsweise Äthylmagnesiumbromid mit einem Schwermetallsalz (z. B. den Chloriden von Kobalt, Eisen Titan u. a.) entsteht ein Gemisch von Äthan und Äthylen. Um den Mechanismus aufzuklären, wurde diese Reaktion in Gegenwart von radikalisch polymerisierbaren Monomeren wie Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol durchgeführt. Aus den Versuchen wird gefolgert, daß die Reaktion nicht über freie Radikale verläuft. Durch Zugabe von Titantrichlorid zu einem ätherfreien Gemisch von Butylmagnesiumjodid und Dibutylmagnesium wurde ein Initiator für die Polymerisation von Äthylen, Propylen, Butadien und Isopren erhalten. Bei Temperaturen von  $90^\circ\text{C}$  und höher bewirken auch magnesiumorganische Verbindungen allein die Polymerisation von Isopren, wobei ca. 90 % 3,4-Polyisopren entsteht.

**B. A. DOLGOPLOSK, UdSSR:** Faktoren, die während der ionischen Polymerisation von Dienen zu Strukturunregelmäßigkeiten der Polymerkette führen.

Die ionische Polymerisation von Butadien gelingt außer mit lithiumorganischen Verbindungen auch mit Alkylaluminiumhalogeniden. Durch Polymerisation von Butadien und von Isopren, z. B. mit Monoäthyl-aluminium-dichlorid konnten amorphe, unlösliche Polymere mit sehr hohen Erweichungspunkten ( $410^\circ\text{C}$  bzw.  $370^\circ\text{C}$ ) erhalten werden. In diesem Zusammenhang wurden auch Untersuchungen angestellt über sekundäre Veränderungen, welche bereits gebildete Polymerketten unter dem Einfluß von Polymerisationsinitiatoren oder deren Umwandlungsprodukten erleiden können. 1,4-cis-Polybutadien in Lösung wurde durch Alkylaluminiumhalogenide oder durch Chlorwasserstoff vorwiegend zu 1,4-trans-Polybutadien isomerisiert, wobei bis zu 98 % 1,4-trans-Polymere erhalten wurden. Während der Oxydation von  $Ti^{3+}$  zu  $Ti^{4+}$  durch Peroxyde entstanden Radikale, welche einen Abbau und eine Oxydation der ungesättigten Polymeren bewirkten.

**J. PARROD und G. BEINERT, Frankreich:** Einlagerungsverbindungen von K in Graphit als Polymerisationskatalysatoren.

Bei hohen Temperaturen ( $300-400^\circ\text{C}$ ) und einem Druck von  $10^{-4}$  mm Hg wandern K-Atome in das Graphitgitter; es entstehen Verbindungen der Summenformel  $(C_8K)_n$  und  $(C_{24}K)_n$ . Diese sind in der Lage, zahlreiche Monomere zu polymerisieren. Im Verhältnis zur Polymerisation mit feinverteiltem K verläuft die Reaktion allgemein langsamer; eingehender wurden Styrol, Butadien und

Isopren untersucht. Beim Styrol wird dabei deutlich, daß man höhere Molekulargewichte erzielt als bei der mit K katalysierten Reaktion. Das mit K-Graphit hergestellte Polybutadien zeigt im IR-Spektrum keine 1.4-cis, sondern nur 1.2- und 1.4-trans-Strukturen unterschiedlicher Stärke. Die Polyisoprene weisen ebenfalls keine 1.4-cis-Struktur auf; Isopren wird in 1.2-, 1.3- sowie in 1.4-Stellung polymerisiert.

S. S. MEDVEDEV und Mitarbeiter, UdSSR: *Polymerisation in Gegenwart alkali-organischer Verbindungen.*

Styrol und Isopren in Lösung von Kohlenwasserstoffen wurden mit Allyl-Li polymerisiert. Die Geschwindigkeit ist für Styrol wesentlich größer als für Isopren. Besonders deutlich werden die Unterschiede in Anwesenheit von Aminen (Triäthylamin) und anderen polaren Substanzen. Für die hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten des Styrols wird die Erniedrigung der Aktivierungs-Energie verantwortlich gemacht. Außerdem wurde die Copolymerisation von Isopren und Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln mit metallorganischen Verbindungen untersucht. Es zeigten sich Unterschiede bei Verwendung verschieden polarer Lösungsmittel sowie bei Verwendung von Äthyl-Li bzw. von Natriumorganischen Verbindungen.

A. SIMON und G. GHYMES, Ungarn: *Einzelheiten zur Reaktionskinetik mit Ziegler-Katalysatoren.*

Es treten wesentliche Unterschiede in Stabilität und Wirksamkeit auf zwischen Katalysatoren, die jeweils aus  $TiCl_4$  und Al-triäthyl oder -diäthylmonochlorid oder -äthylidichlorid hergestellt wurden. Während die Al-triäthyl- $TiCl_3$ -Komplexe über weite Bereiche der Molverhältnisse hinweg stabil sind und vergleichbare Polymerisationsgeschwindigkeiten zeigen, bewirken die mit Al-diäthylmonochlorid und Al-äthylidichlorid hergestellten Katalysatoren einen Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit mit wachsendem Molverhältnis Al:Ti. Hierfür wird einmal die größere Bildungsgeschwindigkeit des Katalysators bei Überschuß von Metallalkyl verantwortlich gemacht, zum andern das schnellere Kettenwachstum. [VB 365]

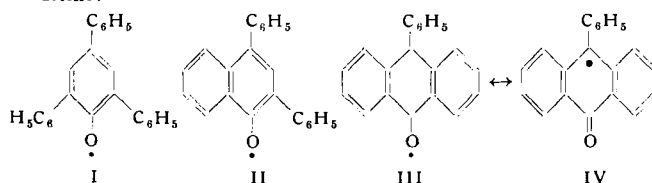
## GDCh-Ortsverband Hannover

am 7. Juli 1960

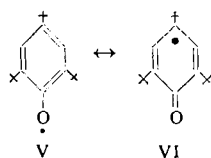
K. DIMROTH, Marburg/L.: *Reaktionen mit mesomerie-stabilisierten Sauerstoffradikalen.*

Arylsubstituierte Phenole vom Typ des 2.4.6-Triphenylphenols (I) wurden erhalten durch 1. Umwandlung 2.4.6-substituierter Pyryliumsalze in Nitrobenzol-Derivate mit Hilfe der Nitromethan-Reaktion<sup>1)</sup>; 2. direkte Nitrierung von Triphenylbenzol und seinen Derivaten<sup>2)</sup>; 3. Umwandlung von 3.5-Diphenyl-4-hydroxy-nitrobenzol durch Reduktion, Diazotierung und Ersatz der Nitrogruppe durch O-Alkyl, O-Acyl, Halogen, Cyano u.v.a. Reste; 4. Umwandlung triarylierter Phenole, Phenolradikale oder Chinoläther.

Die bei der Dehydrierung arylierter Phenole entstehenden Radikale besitzen ganz andere Eigenschaften als die Radikale vom Typ des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy (V)<sup>3)</sup>, die sich wie C-Radikale VI verhalten. Schon der Ersatz eines Phenylrestes des 2.4.6-Triphenylphenols in 2-Stellung genügt, um aus dem sauerstoff-unempfindlichen, mesomerie-stabilisierten Sauerstoffradikal das sauerstoffempfindliche, sterisch stabilisierte Kohlenstoffradikal herzustellen. Ein ähnlicher Übergang findet sich in der Reihe:



Während I nicht mit Sauerstoff reagiert, gibt II, wenn auch langsam, ein krist. Peroxyd, III dagegen reagiert augenblicklich mit Sauerstoff und verhält sich ganz wie das C-Radikal IV. Es kommt dem sterisch stabilisierten Radikal vom Typ des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy VI am nächsten. Unsere mesomerie-stabilisierten Radikale reagieren nicht wie VI am Kohlenstoff 4 (oder 2), sondern am Sauerstoff.



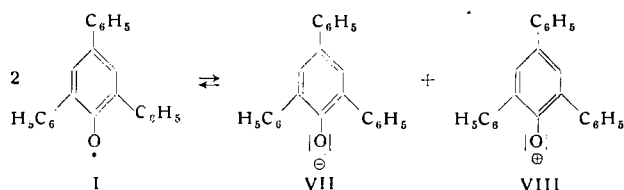
<sup>1)</sup> K. Dimroth, *Angew. Chem.* 72, 331 [1960].

<sup>2)</sup> K. Dimroth, G. Bräuniger<sup>1)</sup> u. G. Neubauer, *Chem. Ber.* 90, 1634 [1957].

<sup>3)</sup> E. Müller u. K. Ley, *Chemiker-Ztg.* 80, 618 [1956].

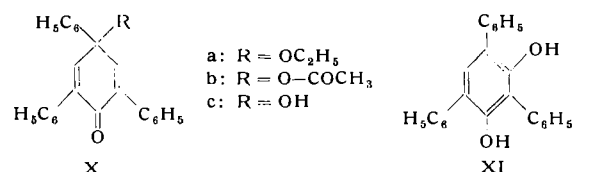
Die mesomerie-stabilisierten O-Radikale sind Dehydrierungsmittel und können wegen ihrer Stabilität auch als Dehydrierungskatalysatoren verwendet werden. Die Oxydationskraft läßt sich durch Substituenten fast in jeder gewünschten Weise ändern; das am stärksten oxydierende Radikal ist Penta-phenyl-phenoxy, das bisher schwächste 2.6-Diphenyl-4-methoxy-phenoxy. 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol wird auch von diesem noch dehydriert.

Wir haben Hinweise dafür, daß bei manchen Dehydrierungsreaktionen nicht ein H-Atom, sondern ein Hydrid-Ion aufgenommen wird. Die aktive Form wäre dann nach der Gleichung



das Sauerstoff-Kation VIII. Durch Zugabe von Protonen oder protonanalogen Verbindungen läßt sich durch Abfangen von VII das Gleichgewicht nach rechts verschieben. Das Kation VIII ist aber sehr reaktionsfähig und wird als C<sup>+</sup>-Kation IX leicht nucleophil substituiert.

Mit Säure entstehen in Alkohol Chinoläther, in Eisessig Chinolacetate, in Wasser Hydroxy-chinole X (a, b, c).



Die Chinoläther geben viele neue Reaktionen; durch Thiele-Reaktion entsteht 2.4.6-Triphenylresorcin XI, das ein stabiles (grünes) Radikal liefert, durch Grignard-Reaktion bilden sich 3-substituierte Triphenyl-phenole, durch Säureumlagerung konnte Tetraphenylhydrochinon hergestellt werden. [VB 367]

## GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 4. Juli 1960

H. CORDES, Braunschweig: *Über den Diffusionskoeffizienten und die Viscosität von Metallschmelzen.*

Die Viscosität von Metallschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch eine Exponentialfunktion dargestellt, wobei Messungen an Hg und Pb ergeben, daß der vorexponentielle Faktor die Temperatur nicht explizit enthält. Berücksichtigt man nach Eyring die Dichte der Schmelze, so ist die Übereinstimmung der Meßwerte mit den berechneten Größen vollkommen. Für den Diffusionskoeffizienten folgt mit der Einstein-Stokeschen Beziehung unter Einbeziehung eines Mikroreibungsfaktors eine ebenso exponentielle Darstellung, wobei die Aktivierungsenergien des Diffusionsprozesses und der inneren Reibung gleich sein sollten. Für einige Metalle trifft dies zu, für Blei dagegen betragen die Aktivierungsenergien in der Darstellung nach Eyring 5100 cal/Mol für die Diffusion bzw. 1990 cal/Mol für die innere Reibung. Auf die Schmelztemperatur bezogen liegt in allen Fällen der Mikroreibungsfaktor bei dem zu fordernden Wert 0,5.

Der unterschiedliche Wert der Aktivierungsenergie für die Diffusion und für das viscose Fließen wird versuchsweise durch die Annahme erklärt, daß im schmelzflüssigen Blei oberhalb des Schmelzpunktes eine Ordnung vorliegt, wobei das viscose Fließen als Gleitvorgang der „Gittergeraden“ in „Quasikristallen“ interpretiert wird. Daß in Legierungen oberhalb der Liquidustemperatur die Schmelze einen mit der Zusammensetzung und Temperatur veränderlichen Ordnungsgrad aufweist, zeigt u. a. das Viscositätsverhalten von Metallschmelzen. Im System Pb-Sn und Pb-Sb hat der Viscositätskoeffizient in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung ein ausgeprägtes Minimum. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Viscosität wird gefolgert, daß die Schmelzen reiner Metalle und interkristalliner Verbindungen sich ebenso wie die Schmelzen eutektischer Zusammensetzung durch einen besonders hohen Ordnungsgrad auszeichnen. Optische Messungen an nicht-metallischen Systemen stützen diese Folgerung. [VB 359]