

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 Na-organischen 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 -äthyldichlorid 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-äthyldichlorid 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]

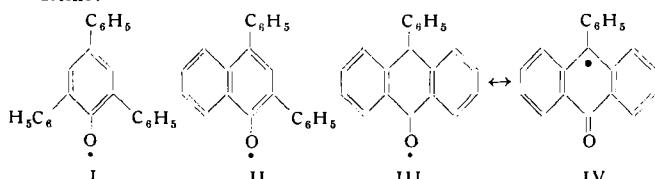
GDCh-Ortsverband Hannover

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-Reaktion¹⁾; 2. direkte Nitrierung von Triphenylbenzol und seinen Derivaten²⁾; 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-phenoxyls (V)³⁾, 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-phenoxyls VI am nächsten. Unsere mesomerie-stabilisierten Radikale reagieren nicht wie VI am Kohlenstoff 4 (oder 2), sondern am Sauerstoff.

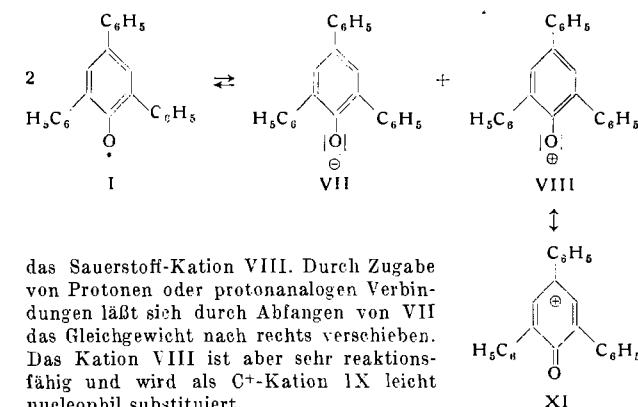
¹⁾ K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 [1960].

²⁾ K. Dimroth, G. Bräuniger u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 1634 [1957].

³⁾ E. Müller u. K. Ley, Chemiker-Ztg. 80, 618 [1956].

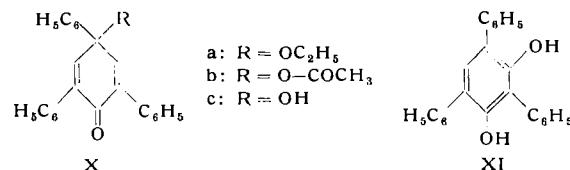
Die mesomerie-stabilisierten O-Radikale sind Dehydrierungsmittel und können wegen ihrer Stabilität auch als Dehydrierungskatalysatoren verwendet werden. Die Oxydationskraft läßt sich durch Substituenten fast in jeder gewünschten Weise ändern; das am stärksten oxydierende Radikal ist Penta-phenyl-phenoxyl, das bisher schwächste 2.6-Diphenyl-4-methoxy-phenoxyl. 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 Ablängen von VII das Gleichgewicht nach rechts verschieben. Das Kation VIII ist aber sehr reaktionsfähig und wird als C^+ -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 ebensolche 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 zufordernden 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 gefolgt, daß die Schmelzen reiner Metalle und interkristalliner Verbindungen sich ebenso wie die Schmelzen eutektischer Zusammensetzung durch einen besonders hohen Ordnungsgrad auszeichnen. Optische Messungen an nichtmetallischen Systemen stützen diese Folgerung. [VB 359]