

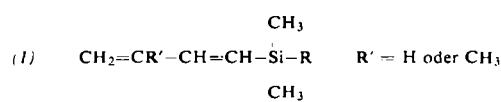
polymerisiert [12]. Nach der Verseifung erhielt man Harze mit ähnlichen Eigenschaften wie die oben beschriebenen Polyampholyte. Dabei zeigte das Polyäthylenimin-N-bernsteinsäureharz die höchste Cu^{2+} -Aufnahme (6,8 mÄq Cu^{2+} /g Harz).

Durch Umsetzung von Äthylenimincarbonsäureestern mit Cellulose im Bombenrohr erhielt man nach sorgfältigem Auswaschen der Homopolymerisate und Verseifen Reaktionsprodukte mit 1–2,4% N [13]. Sie zeigten ebenfalls eine pH-abhängige Komplexbildung mit Schwermetallionen. Es konnten bei $\text{pH} = 5$ maximal 0,7 mÄq Cu^{2+} /g gebunden werden. Ni^{2+} und Zn^{2+} wurden in geringerem Maße aufgenommen.

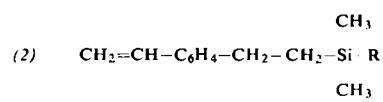
Über die Herstellung und Polymerisation siliciumorganischer Butadien-, Isopren- und p-Vinylphenyläthyl-Derivate

G. Greber, Freiburg/Br.

Durch Addition von Si–H-Verbindungen an die Dreifachbindung des Vinyl- und Isopropenylacetylen sowie an eine Doppelbindung des p-Divinylbenzols wurden die siliciumorganischen Butadien- und Isoprenederivate (1)



sowie die p-Vinylphenyläthyl-Derivate (2) hergestellt.



R z.B. = Cl, $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, CH_2Cl , $(\text{O} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n-\text{CH}_3$ ($n=1-4$), $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$, $\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

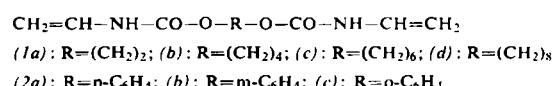
Die Chlorsilane (1) und (2), R = Cl, wurden mit LiAlH_4 zu den Hydroderivaten reduziert, die beim Erwärmen in Gegenwart von H_2PtCl_6 Polyadditionsreaktionen eingehen. Die Hydrolyse der Chlorsilane ergab organofunktionelle Silanole. Diese ermöglichen die einfache Einführung des Butadienyl-, Isoprenyl- und p-Vinylphenyläthyl-dimethylsilylrestes in beliebige Si–Cl-Verbindungen über hydrolysebeständige Siloxanbindungen.

Die Polymerisationsfähigkeit der p-Vinylphenyläthyl-Derivate ist geringer als die analoger siliciumorganischer p-Vinylphenyl-Derivate. Dagegen polymerisieren die siliciumorganischen Diene gut. Die Parameter ihrer Copolymerisate mit Styrol unterscheiden sich nur wenig von den Parametern der Copolymerisate mit unsubstituiertem Butadien oder Isopren.

Über die Cyclopolymerisation einiger Bis-N-vinylcarbamate

Rolf C. Schulz und R. Stenner, Mainz

Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Diolen sowie mit Dihydroxybenzolen werden die Bis-N-vinylcarbamate (1) bzw. (2) hergestellt.

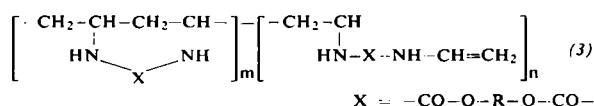


Die anionische Polymerisation von (1a) gelang nicht; die kationische Polymerisation ergab unlösliche Substanzen. Bei der radikalinduzierten Polymerisation entstehen in einigen Lösungsmitteln mit hohen Ausbeuten lösliche Polymere. Die Monomeren (1a) bis (1d) wurden unter gleichen Bedingungen bis zu gleichen Umsätzen polymerisiert. Der Gehalt an

[12] G. Manecke u. A. Grohmann, unveröffentlicht.

[13] G. Manecke u. P. Gergs, unveröffentlicht.

cyclisierten Grundbausteinen (3m) ergibt sich durch Bestimmung des Acetaldehyds, der bei der Verseifung der seitenständigen N-Vinylcarbamatgruppen (3n) entsteht.



Unabhängig von der Ringgliederzahl enthalten die Polymere aus (1a) bis (1d) rund 80 Mol-% cyclisierte Grundbausteine.

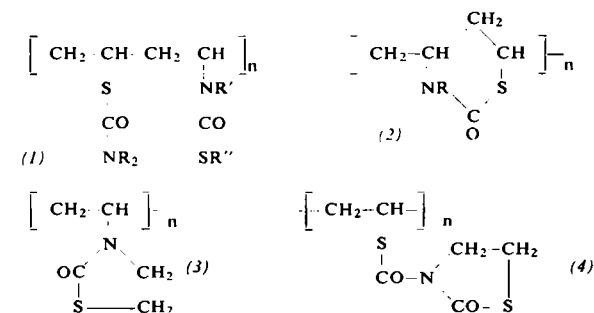
Durch γ -Bestrahlung von kristallinem (1a) entstehen unlösliche Polymere. Die äußere Kristallform und die Doppelbrechung bleiben dabei erhalten, die Polymerisate sind aber röntgenamorph.

Bei der Cyclopolymerisation von (2a) bis (2c) sollten polyme Ansaverbindungen entstehen. (2a) liefert aber vorwiegend vernetzte Polymere mit hohen Gehalten an Vinylgruppen. Bei (2c) kann man Polymere mit etwa 70 Mol-% cyclisierten Grundbausteinen erhalten. Die Cyclisierungstendenz dieser drei Isomeren bei der Polymerisation stimmt mit den Befunden bei niedermolekularen Ansaverbindungen überein.

N- und S-haltige Polymere als mögliche Schutzstoffe gegen radioaktive Strahlung

H. Ringsdorf, B. Avchen und C. G. Overberger
Marburg/Lahn und Brooklyn (USA)

Stoffe mit der Gruppierung $-\text{N}-(\text{CH}_2)_{2,3}-\text{S}-$ schützen gegen ionisierende Strahlungen [14]. Der Nachteil niedermolekularer Verbindungen dieses Typs liegt in ihrer kurzen Verweilzeit im Körper. Bei Untersuchungen über S- und N-Vinylverbindungen der Kohlensäure [15] wurden einige makromolekulare Verbindungen mit dieser Gruppierung dargestellt: (1) bis (4).



Die Polymerisation und Copolymerisation der Monomeren sowie die Hydrolyse der Polymeren zu den gewünschten Mercapto-alkylaminen wurden untersucht. Copolymere mit geringem N-Vinylpyrrolidon-Gehalt sind wasserlöslich. Die langsame hydrolytische Spaltung von Polymeren und Copolymeren des Typs (4) unter Körperbedingungen liefert außer SH- und NH₂-haltigen Makromolekülen auch das hochaktive β -Mercapto-äthylamin.

Untersuchungen an Poly- α -methylstyrolen

D. Braun und G. Heufer, Darmstadt

Bei der Polymerisation von α -Methylstyrol entstehen je nach den verwendeten Initiatoren Polymere unterschiedlicher Taktizität. Während die IR-Spektren keinen Aufschluß über die sterische Konfiguration der Poly- α -methylstyrole geben, ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Kernresonanz die Bestimmung der Zahl der isotaktisch und syndiotaktisch

[14] A. Kaluszny, P. Czerniak u. E. D. Bergmann, Radiat. Res. 14, 23 (1961).

[15] H. Ringsdorf, N. Weinshenker u. C. G. Overberger, Makromolekulare Chem., im Druck.