

Im Blindversuch (gleicher Ansatz, jedoch ohne ATP) waren nach 24 h keine Spaltprodukte von (1) nachzuweisen.

Das Polynucleotid muß demnach etwa folgende Struktur haben:

..pUpUpA(pA)pUpUpA(pA)pUpU...

Weitere Versuche mit gereinigten Enzymen und mit gemischten Oligonucleotiden sind in Arbeit.

Eingegangen am 13. September 1963 [Z 580]

[1] I. Liebermann, A. Kornberg u. E. S. Simms, J. biol. Chemistry 215, 429 (1955).

[2] pUpU (1) = Uridin-(5'-3')-uridin-5'-phosphat, ppUpU (2) = Uridin-(5' → 3')-uridin-5'-pyrophosphat.

[3] K. Randerath: Dünnschichtchromatographie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963, S. 193.

[4] F. Cramer u. H. Künzler, Biochim. biophysica Acta, im Druck.

[5] S. Rittner, unveröffentl. Versuche.

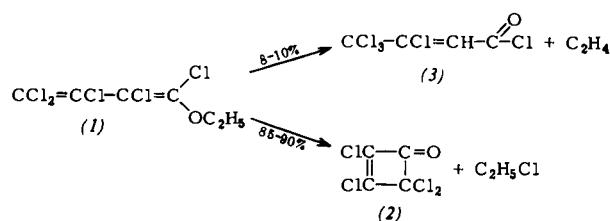
Perchlorcyclobutenon.

Eine neue Darstellung von Vierringen

Von Dr. G. Maahs

Chemische Werke Hüls AG., Marl, Kreis Recklinghausen

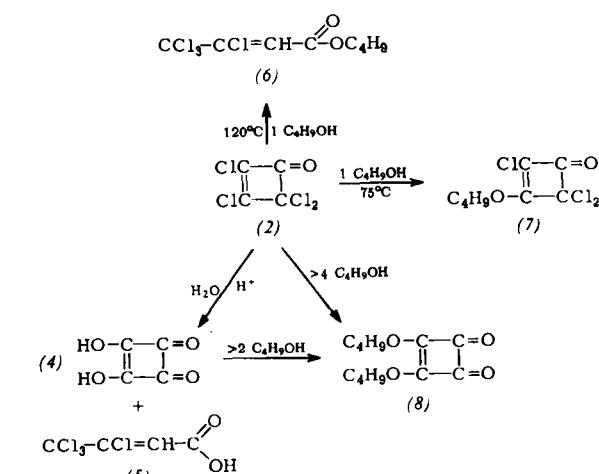
1-Äthoxy-pentachlor-1,3-butadien (1) [1] geht beim Erhitzen auf ca. 200 °C in das bisher unbekannte Perchlorcyclobutenon (2) über. (Umsatz 85 bis 90 %; Ausbeute 85 bis 90 %; Kp₁₀ = 58 °C; Kp₇₆₀ = 174 bis 176 °C; n_D²⁰ = 1,5303).



In einer Nebenreaktion bildet sich unter Äthylen-Abspaltung α -H-Tetrachlor-crotonylchlorid (3) (Ausbeute 8 bis 10%; Kp₄ = 55 °C; n_D²⁰ = 1,5298).

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure geht (2) in 3,4-Dioxocyclobuten-diol (4) („Quadrat-Säure“) [2] und α -H-Tetrachlorcrotonsäure (5) über [mit 20-proz. H₂SO₄, ohne Röhren, bei 100 °C: 57 Mol % (4), 42 Mol % (5); mit 98-proz. H₂SO₄ und Zutropfen der berechneten Menge H₂O unter Röhren bei 110 °C: 90 Mol % (4) und 3 Mol % (5)]. (4) (Zers. Pkt. = 292 °C) ist in Wasser eine starke Säure und bildet mit zahlreichen Schwermetallen schwer lösliche Salze.

Einige weitere Umsetzungen von (2) gehen aus Schema 1 hervor.



Schema 1. Protolytische Reaktionen des Perchlorcyclobutenons.

(6) = α -H-Tetrachlorcrotonsäure-butylester: Kp₃ = 116 °C; n_D²⁰ = 1,4952; (7) = 1-Butoxy-2,4,4-trichlorcyclobuten-3-on: Kp_{2,5} = 110 °C; n_D²⁰ = 1,5101; (8) = „Quadratsäure“-di-butylester: Kp_{0,5} = 139 °C; n_D²⁰ = 1,4932.

Eingegangen am 24. September 1963 [Z 584]

[1] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
 [2] J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 84, 2919 (1962).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie

Paris, 1. bis 6. Juli 1963

Das wissenschaftliche Programm enthielt 9 Haupt- und 110 Kurzvorträge, außerdem fanden über bestimmte Themen Diskussionssitzungen statt. Etwa 650 Teilnehmer aus 24 Ländern hatten sich angemeldet. Das Symposium wurde von der IUPAC veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

H. Mark (Brooklyn, N.Y., USA), berichtete im Eröffnungs-vortrag über die Copolymerisation verschiedenartiger polymerisationsfähiger Monomeren (z. B. C=C- mit C=O-Doppelbindungen und mit heterocyclischen Ringen). Radikalische Initiatoren, die kaum beeinflußt werden können, sind dazu nicht geeignet, wohl aber ionische Katalysatoren; die Komplexbildung des Gegen-Ions mit der wachsenden Kette und damit Struktur und Zusammensetzung des Poly-

meren sind für die einzelnen Initiatoren sehr verschieden und können z. B. durch Auswahl von Monomeren und Lösungsmittel weitgehend verändert werden. So lassen sich Epoxyde mit Aldehyden, Methylmethacrylat oder Acrylnitril copolymerisieren.

Hochtemperaturbeständige Polymere können durch Einbau anorganischer Elemente (Si, F, B) dargestellt werden; hier ist es schwierig, höhere Molekulargewichte zu erreichen. Bei den organischen temperaturbeständigen Polymeren strebt man ein Kohlenstoffgerüst mit möglichst geringem H₂-Gehalt an, sei es durch Polykondensation [Polybenzimidazol (Marvel), Polyphenylene (Kovacic)], sei es durch nachträgliche Aromatisierung von Leiterpolymeren (Polyacrylnitril, 1,2-Polyisopren u. ä.). Zur Charakterisierung von Polymeren dient die Dichtegradienten-Ultrazentrifuge, die sowohl zur Taktizitätsaufklärung als auch für die Bestimmung der Zu-

sammensetzung verwendet werden kann; die Laser-Technik, d. h. hochintensives, monochromatisches Licht kann zur Anregung der Polymerisation sowie zur Messung der Lichtstreuung verwendet werden.

Taktische Polymerisation in homogener Phase

Die Ansicht, daß die heterogene Katalysator-Oberfläche für die Taktizität der Polymeren keine ausschlaggebende Rolle spielt, wurde auch hier deutlich. A. Zambelli et al., (Mailand, Italien), berichteten z. B. über die umstrittene Polymerisation zu syndiotaktischem Polypropylen. Das Katalysatorsystem besteht aus $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Anisol, das offenbar bei -78°C löslich ist. Variation der Bedingungen und der Katalysatoren verringert stets die Kristallinität des Polymeren. Im Röntgenspektrum zeigen sich von der isotaktischen abweichende Strukturen; es scheinen auch noch andere sterische Konfigurationen in den Polymerketten vorzuliegen. Trotzdem wird auch hier ein anionisch-koordinativer Mechanismus angenommen.

Einen tieferen Einblick in die Polymerisation von Propylenoxyd mit AlR_3 gab R. G. Colclough (Manchester, England). Grundsätzlich besteht ein großer Unterschied, ob in möglichst vollständiger Abwesenheit oder in Gegenwart definierter Mengen von H_2O polymerisiert wird. In beiden Fällen soll der Mechanismus kationisch sein, und es bildet sich Methan. In Abwesenheit von H_2O wird das Methan jedoch erst im Laufe der Reaktion entwickelt; es entstehen nur cyclische, niedermolekulare Produkte. In Gegenwart von H_2O tritt die Methanentwicklung jedoch sofort ein, sie ist mit der Bildung des aktiven Zentrums verbunden. Hier entstehen im Anfangsstadium wiederum nur niedermolekulare Produkte, während in einer zweiten, langsameren Reaktion hochmolekulares, teilweise stereoreguläres Polymeres gebildet wird.

Über die zur Dienpolymerisation in neuester Zeit viel verwendeten Kobalt-Katalysatoren wurde von E. Susa sowie von C. Longiave (beide Navaro, Italien) berichtet. Die verwendeten Kobalt-Komponenten sind meist löslich (z. B. Co-acetylacetonat, CoCl_2 -Pyridinkomplex); der Schwerpunkt beider Untersuchungen lag auf der Variation des Al-organischen Cokatalysators. E. Susa setzte dimere AlR_2 - und AlRCl -Verbindungen ein, die über O- oder N-Brücken verbunden sind; dabei entstehen 1,4-cis ($>96\%$) bzw. 1,2-syndiotaktische Polybutadiene. $\text{AlR}_2\text{-OR}$ oder $\text{AlRCl}\text{-OR}$ sind nicht katalytisch wirksam. Die Molekulargewichte sind unterschiedlich. Ein noch höher syndiotaktisches Polymeres ($>98\%$) erhielt C. Longiave mit AlR_3 und mit $\text{AlR}_3\text{/AlR}_2\text{Cl}$. Auch hier hängt also die Stereospezifität von der Al-organischen Komponente ab.

B. D. Coleman und T. G. Fox (Pittsburgh, Pa., USA) formulieren einen allgemeinen Zwei-Zustandsmechanismus für die homogene ionische Polymerisation, d. h. es werden Beziehungen für die Diastereosequenz und für die Molekulargewichtsverteilung von solchen Polymeren aufgestellt, bei denen das wachsende Kettenende jeweils aus zwei (allgemein n) Zuständen heraus reagieren (d. h. das Monomere anlagern) kann. Diese Theorie läßt sich experimentell noch nicht völlig prüfen, da Sequenzlängen > 2 aus NMR-Spektren nur allgemein und nicht im einzelnen Falle erhalten werden. (Auch auf die Molekulargewichtsverteilung ist die Theorie nur in besonderen Fällen anwendbar). Ein Vergleich mit experimentellen Daten zeigt, daß nach einigen Modifizierungen in den theoretischen Ansätzen gemessene und berechnete Daten qualitativ übereinstimmen.

Semiquantitativ ist auch die theoretische Näherung von A. M. North et al. (Liverpool, England), die sich mit der Berechnung energetischer Wechselwirkungskräfte bei der radikalischen Methylmethacrylat-Polymerisation beschäftigten. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergien zwischen dem letzten Kettenbaustein und der eintretenden Monomereinheit wird erschwert durch die nicht bekannte Entfernung zwischen Monomereinheit und Radikal im Übergangszustand. Es wurde angenommen, daß diese Entfernung 3 Å beträgt und

keine wesentliche sp^3 -Hybridisierung des Radikals eintritt; der berechnete Unterschied der Aktivierungsenergie für den syndiotaktischen und den isotaktischen Anlagerungsschritt stimmt dann mit dem gefundenen (1 kcal/Mol) überein.

Kinetik und Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation in heterogenem Medium

A. Schindler (Durham, USA) untersuchte die Polymerisation von Äthylen mit dem System $\text{TiCl}_4\text{/Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ unterhalb einer atm in Anwesenheit von N_2 , H_2 oder D_2 . Nur bei hohen Monomeren-Konzentrationen besteht eine lineare Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit (R_p) und dem Partialdruck des Monomeren, bei niedrigen ist eine quadratische Abhängigkeit anzunehmen. Mit N_2 als Schutzgas wird die Polymerisationsgeschwindigkeit stärker erniedrigt als durch die Abnahme der Monomerenkonzentration zu erwarten ist ($\Sigma p = \text{const.}$). Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß die Adsorption des Monomeren an der Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Den gleichen Schluß zogen K. Vesely et al. (Brünn, ČSR) aus ihren Untersuchungen über die Polymerisation von Propylen mit dem System $\text{TiCl}_3\text{/Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Im Gegensatz dazu fanden W. Kern et al. (Mainz) bei der Polymerisation von Äthylen und Propylen mit verschiedenen Katalysatorsystemen auf TiCl_3 -Basis, daß sich die experimentellen Ergebnisse am besten mit einem sogenannten Eley-Rideal-Mechanismus beschreiben lassen, d. h. das Monomere reagiert direkt aus der Lösung.

Der von G. Natta vorgeschlagene Übertragungsmechanismus von Wasserstoff mit Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde im wesentlichen bestätigt. Demnach entstehen Katalysator-Hydrid-Bindungen ($\text{K}-\text{H}$), die erneut alkyliert werden. Die Versuche von A. Schindler mit Deuterium ergaben, daß die Polymeren $-\text{CH}_2\text{D}$ - und $>\text{CHD}$ -Gruppen enthalten (IR-spektroskopisch nachgewiesen). Letztere entstehen durch Deuteriumaustausch mit dem Wasserstoff am β -C-Atom der wachsenden Kette. So läßt sich die Abnahme der sterischen Reinheit erklären, wenn Propylen in Anwesenheit von Wasserstoff polymerisiert wird. A. S. Hoffman et al. (Richmond, USA) sowie G. Bourat et al. (Rhone-Poulenc, Frankreich) polymerisierten Propylen und 4-Methylpent-1-en in Anwesenheit von tritiummarkiertem Wasserstoff. Nach Bourat et al. wird bei der Übertragung von jedem Makromolekül nur 1 H-Atom gebunden. Das gleiche Ergebnis erhielten A. S. Hoffman et al. bei den Fraktionen mit niedrigem Molekulargewicht, während für die höheren Fraktionen angenommen werden muß, daß durch die Übertragungsreaktion jedes Makromolekül zwei, d. h. an jedem Kettenende ein H-Atom erhält.

Die Reaktivität der $\text{K}-\text{H}$ -Bindung wurde unterschiedlich beurteilt. Nach P. E. M. Allen et al. (Birmingham, England) besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen einer Katalysator-Alkyl-Bindung ($\text{K}-\text{A}$) und einer $\text{K}-\text{H}$ -Bindung. Dagegen wird von A. Schindler und von K. Vesely auf Grund ihrer kinetischen Betrachtungen betont, daß eine $\text{K}-\text{H}$ -Bindung gegenüber der normalen $\text{K}-\text{A}$ -Bindung eine verminderte Polymerisationsaktivität besitzt: die Aktivierungsenergie für die Anlagerung der ersten Monomereinheit an eine $\text{K}-\text{H}$ -Bindung ist größer als die für die Anlagerung an eine $\text{K}-\text{A}$ -Bindung.

Der Befund, daß mit verschiedenen Katalysatorsystemen aus TiCl_3 und aluminiumorganischen Verbindungen die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt, wurde bislang verschieden erklärt. A. D. Caunt (Welwyn Garden City, Herts., England) wies nach, daß bei der Polymerisation von Propylen mit TiCl_3 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ als Aktivator die Al-Komponente in $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ zerfällt. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wird von der festen Oberfläche adsorbiert und bildet aktive Zentren; $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ wirkt als Inhibitor. Damit kann die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit gedeutet werden. Untersuchungen mit Cokatalysator-Gemischen ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$) stützen die entwickelten Vorstellungen weitgehend. W. Kern et al. beobachteten, daß die Geschwindig-

keit der mit $TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$ initiierten Propylenpolymerisation durch verschiedene Halogenaluminiumalkyle reversibel beeinflußt werden kann.

C. G. Overberger et al. (Brooklyn, USA) fanden bei der Copolymerisation von Styrol mit α -D-Styrol (Katalysator $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$), daß die Anfangsgeschwindigkeit mit steigender α -D-Styrol-Konzentration zunimmt (max. bis ca. 75%). Damit wurden die Vorstellungen in Frage gestellt, nach denen die Konzentration der aktiven Zentren unabhängig von der Monomeren-Konzentration und nur eine Funktion der $TiCl_4$ - und der AlR_3 -Konzentration sein soll. *P. Pino et al.* (Pisa, Italien) polymerisierten mit $TiCl_4$ oder $TiCl_3$ und optisch aktiven Aluminiumverbindungen (z. B. (+)-Tri-[(S)-2-Methylbutyl]-aluminium) racemisches 4-Methylhex-1-en sowie Propylen und Styrol. Die Fraktionen mit niedrigem Molekulargewicht zeigten nur geringe optische Aktivität, die beim 4-Methylhex-1-en jedoch nicht ausschließlich auf die optisch aktiven Endgruppen zurückzuführen ist. Die asymmetrische Induktion bleibt vermutlich auf die Addition des ersten Monomerbausteins beschränkt und führt nicht zu einer bevorzugten Polymerisation einer der enantiomorphen Formen.

W. Cooper, D. E. Eaves, G. D. T. Owen und G. Vaughan (Birmingham, England) polymerisierten Isopren mit dem unlöslichen Katalysatorsystem $VC_3-Al(C_2H_5)_3$. Die Induktionsperiode wird damit erklärt, daß die VC_3 -Kristalle von den wachsenden Polymerenketten zerbrochen werden. Dabei vergrößert sich die Oberfläche der Kristalle. Abbruch mit tritiummarkiertem Methanol ergab, daß die Zahl der Metall-Kohlenstoff-Bindungen während der Polymerisation wächst. Da nahezu alle Makromoleküle Tritium enthielten, wurde eine Übertragung mit dem Monomeren und eine Hydridverschiebung ausgeschlossen; dagegen tritt eine Übertragung mit dem $Al(C_2H_5)_3$ sehr häufig auf. Durch Zugabe eines Elektronendonatoren wird die Zahl der aktiven Zentren vergrößert; die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft ein Maximum, was mit einer Konkurrenz dieser Verbindung und dem Monomeren um die aktiven Zentren der VC_3 -Oberfläche erklärt wird. Während bei diesem Katalysator 1 von 160 Vanadium-Atomen an der Polymerisation teilnimmt, produziert bei einem löslichen Cobalt-Katalysator jedes Metallatom rund drei Makromoleküle.

D. Braun und W. Kern (Mainz) polymerisierten Isopren mit heterogen wirkenden Alkaliacylen (Na, K, Rb und Cs). Sie vermuten eine anionische Polymerisation, bei der das Monomere auf der Katalysatoroberfläche orientiert wird. Bei der Polymerisation mit optisch aktiven Alkaliacylen entsteht eine optisch aktive Endgruppe pro Makromolekül. Die Polymerisation wird demnach durch ein Alkylanion ausgelöst. Durch Abbruch mit Michlers Keton und Bestimmung des Ketongehaltes im Polymeren wird es wahrscheinlich gemacht, daß die meisten wachsenden Ketten während der Polymerisation aktiv bleiben.

S. S. Medvedev und A. R. Gantmakher (Moskau, UdSSR) verwendeten ebenfalls Alkaliacylen als Katalysatoren. Die Polymerisation soll nach einem anionisch-koordinativen Mechanismus zwischen den beiden Zentren (Metall und Kohlenwasserstoffrest der wachsenden Polymerenkette) verlaufen. Die Wirksamkeit der Alkalimetalle nimmt in der Reihenfolge $Li > Na > K$ ab. Bei Verwendung von Na- und K-Alkylen muß man mit einem bedeutenden, bei der Zugabe von Elektronendonatoren mit einem völligen anionischen Kettenwachstum rechnen.

J. P. Kennedy, L. S. Minckler, jr., G. G. Wanless und R. M. Thomas (Mountainside, N. J., USA) gelang es, durch kationische Polymerisation von 3-Methylbut-1-en bei $-130^{\circ}C$ ein kristallines Polyolefin herzustellen. Als Katalysatoren wurden $AlCl_3$, $AlBr_3$ oder $TiCl_4$ verwendet. Aus Röntgen- und IR-Untersuchungen, kernmagnetischen Resonanzmessungen und Analyse der Pyrolyseprodukte des Polymeren ergab sich der erstaunliche Befund, daß die Moleküle aus α,α' -Dimethylpropan-Bausteinen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) aufgebaut waren. Diese Struktur wird wie folgt zu deuten versucht:

Initiierung durch Bildung eines sek. Carbonium-Ions, Isomerisierung zu dem energetisch begünstigten tert. Carbonium-Ion durch eine $3 \rightarrow 2$ Hydridverschiebung, Anlagerung dieses Carbonium-Ions an ein Monomerenmolekül.

Über die Polymerisation von Propylenoxyd zu optisch aktiven Polymeren berichteten *T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori und N. Yoshida* (Kyoto, Japan). Mit einem Katalysator aus $Zn(C_2H_5)_2$ und D-Borneol konnte racemisches Propylenoxyd in optisch aktives Polypropylenoxyd übergeführt werden. Das Produkt wurde in eine amorphe und eine kristalline Fraktion zerlegt; letztere war optisch aktiv. Durch IR-Analyse wurde wahrscheinlich gemacht, daß in situ gebildetes Zn-Alkoholat die Polymerisation auslöst.

Polymerisation in der Gelphase

Als neue Initiatoren für die Polymerisation von Methylmethacrylat bei $80-100^{\circ}C$ haben sich nach *C. H. Bamford* (Liverpool, England) Carbonyle des Cr, W, Mo, Ni und Mn in Gegenwart einiger organischer Halogenverbindungen erwiesen. Die Aktivität der Halogenverbindung steigt mit der Anzahl der Chlor- oder Bromatome, die sich an einem Kohlenstoffatom befinden ($CCl_4 > CHCl_3 > CH_2Cl_2$); Fluor- oder Jodverbindungen erhöhen dagegen die Ausbeute nicht. *Bamford* hält einen Radikalkettenmechanismus für wahrscheinlich; beim Startschritt werden aus z. B. $Mo(CO)_6/CCl_4$ neben freiem CO vermutlich CCl_3 - und Cl-Radikale gebildet. Die angenommene Initiierung erklärt auch, warum der Zusatz von freiem CO die Startreaktion verlangsamt.

Wie Metallcarbonyle können auch Metallocene allein Methylmethacrylat nicht polymerisieren. Ein Zusatz von z. B. CCl_4 ermöglicht eine radikalische Polymerisation, weil die notwendigen CCl_3 -Radikale durch Elektronenübertragung erzeugt werden.

Weitere neue Initiatoren zur Polymerisation von Vinylmonomeren sind nach *H. Ringsdorf* (Marburg) die anionisch wirksamen Alkalimetallkomplexe Schiffsscher Basen. Sie sind Ionenradikale, die analog den Metallketen mit den Dianionen im Gleichgewicht stehen, welche die aktiveren Initiatoren sind. Im Gegensatz zu den Ionenradikalen (Metallkomplexe) vermögen sie eine anionische Polymerisation von Styrol auszulösen. Setzt man dem Ansatz nach der Polymerisation bei $0^{\circ}C$ in Hexan, Benzol oder Toluol frisches Styrol zu, so startet die Reaktion erneut, das Polystyrol erreicht ein höheres Molekulargewicht. Es liegen vermutlich „lebende“ Polymere vor.

Polymerisate mit O-Atomen in der Hauptkette erhielten *B. A. Krentsel et al.* (Moskau, UdSSR) bei der anionischen Polymerisation von Chloral in Hexan bei $-80^{\circ}C$. Als Initiator verwendeten sie Butyllithium und erhielten ein weißes, hochkristallines, substituiertes Polyoxymethylen, dessen Kettenenden aus Alkyl- und Hydroxyl-Gruppen bestehen. Solche Polymeren sind thermisch wesentlich stabiler als Polyacetaldehyd; die zum Abbau notwendige Aktivierungsenergie beträgt zwischen 115 und $208^{\circ}C$ $12,5$ Kcal/Mol.

Y. Etienne und R. Soulard (Vincennes, Frankreich) gelang die Polymerisation von β -Propiolacton und verschiedenen substituierten β -Lactonen mit tertiären Aminen. Die Startreaktion, die nach Anlagerung eines Monomerenmoleküls zu einem Betain führt, ist jedoch bei $0^{\circ}C$ langsam. Durch eine Erhöhung der Aminkonzentration oder der Temperatur kann zwar die Polymerisationszeit verkürzt werden, jedoch werden niedermolekulare Polyester erhalten. Ein direkter Zusatz von Betainen als anionische Initiatoren führt dagegen nach kurzer Reaktionszeit zu hochmolekularen Produkten. Dabei ist es nicht erforderlich, das Betain zu verwenden, das aus dem tertiären Amin und dem β -Lacton entstehen würde.

Polymerisate mit der Struktureinheit $-(\text{C}=\text{N})-$ gewannen *V. A. Kargin et al.* (Moskau, UdSSR) durch kationische Polymerisation von Nitrilen. Da nach thermodynamischen Überlegungen eine solche Polymerisation unter den üblichen Be-

dingungen nicht möglich ist, wurden nicht die Monomeren, sondern deren stöchiometrische Komplexe mit Metallhalogeniden, wie $ZnCl_2$, BF_3 und $TiCl_4$ verwendet. Erhitzt man solche Nitrilkomplexe auf 150 bis 250 °C, so entstehen zunächst niedermolekulare, cyclische Trimere mit Aminopyrimidin- (aliphatische Nitrile) bzw. sym. Triazenstruktur (aromatische Nitrile). Wird ein Protonendonator wie H_3PO_4 oder HPO_3 zugesetzt, bilden sich nach Öffnen der sechsgliedrigen Ringe höhermolekulare, dunkle Polymerivate. Nur bei Verwendung des $TiCl_4$ -Nitrilkomplexes ist kein Zusatz von Initiatoren erforderlich.

Wie Nitrile lassen sich auch geschmolzene stöchiometrische Pyridinkomplexe mit $ZnCl_2$ oder $TiCl_4$ bei 330 bis 390 °C polymerisieren. Die Reaktion verläuft über eine Öffnung des Pyridinrings zu dunklen Polymeren, mit der Struktur $-(CH=CH-CH=CH-CH=N)_n$. Aus einer Diskussionsbemerkung war zu entnehmen, daß $n \approx 20$ ist.

N. S. Nametkin und *V. M. Vdovin* (Moskau, UdSSR) berichteten über die thermische Polymerisation von Silicocyclobutanen. Sie verläuft bei 150 bis 180 °C nicht über eine radikalische, sondern eine ionische Spaltung des Ringes. Als Beweis wurde angeführt, daß der Umsatz nach Zugabe von Inhibitoren für die radikalische Polymerisation (Hydrochinon, α -Naphthol) sowie durch eine Vergrößerung der Oberfläche erhöht wird. Die Polymerisation mit $AlCl_3$ ist möglich, wird durch Zusatz von Aminen aber verhindert; dadurch sind Rückschlüsse auf die Art der ionischen Reaktion möglich.

Polymerisation in fester Phase

Die Polymerisation in fester Phase wird meist durch γ - oder Röntgenstrahlen ausgelöst. Nach *V. A. Kargin* et al. (Moskau, UdSSR) sind aber auch durch eine Molekularstrahlmethode feinst dispergierte Metalle (insbesondere Mg) oder Salze befähigt, z. B. Acrylnitril bei -160 °C explosionsartig zu polymerisieren; es soll sich um einen radikalischen Mechanismus handeln. Auch durch thermische Energie (*S. Z. Jakabha*zy et al., Brooklyn, N.Y., USA) und durch Einwirkung mechanischer Kräfte (*N. A. Plate* et al., Moskau, UdSSR) auf feste Monomere wurden Polymerisationen ausgelöst. *S. Okamura* et al. (Kyoto, Japan) polymerisierten eine Suspension von kristallinem Trioxan in n-Hexan mit Borfluorid-Ätherat. Die kationische Polymerisation wird an der Phasengrenzfläche ausgelöst und schreitet in das Innere des Kristalls fort.

Der Ordnungsgrad der festen Phase spielt eine entscheidende Rolle. Es gibt Monomere, die zwar im unterkühlten glasigerstarnten Zustand polymerisieren (z. B. Methylmethacrylat (*A. Chapiro*, Bellevue, Frankreich) oder N-Vinylcaprolactam (*G. Hardy*, Budapest, Ungarn)), nicht aber im kristallisierten Zustand. *J. B. Lando* et al. (Brooklyn, N.Y., USA) zeigten, daß wasserfreies Calciumacrylat in zwei Modifikationen kristallisiert, deren Polymerisationsfähigkeit sich ganz erheblich unterscheidet. Ferner polymerisiert die wasserfreie Form, die aus dem Monohydrat hergestellt wurde, langsamer als die aus dem Dihydrat erhaltene. *C. Hsia Chen* et al. (Stamford, Conn., USA) untersuchten den Einfluß der Polymorphie auf die Polymerisation im festen Zustand (zwischen -80 und +60 °C) bei zwei Modifikationen des Tributylvinylphosphoniumbromids (F_p der instabilen Form = 149,3 °C, der stabilen Form = 154,3 °C). Die instabile Form polymerisiert stets schneller; die Bruttoaktivierungsenergien sind für beide Modifikationen gleich. Tributylvinyl-phosphoniumbromid ist isomorph mit dem Jodid. Die festen Lösungen beider Monomeren wurden zwischen -80 und +60 °C copolymerisiert. Bei 60 °C ist die Geschwindigkeit unabhängig von der Zusammensetzung. Bei tieferen Temperaturen sinkt die Geschwindigkeit mit steigendem Gehalt an Tributylvinylphosphoniumbromid. Vermutlich polymerisieren die beiden Monomeren nach verschiedenen Mechanismen.

Bei der Copolymerisation von N-Vinylsuccinimid mit N-Vinylpyrrolidon ist die Bruttogeschwindigkeit in unterkühlten Schmelzen höher als in festen Lösungen.

N. A. Plate et al. (Moskau, UdSSR) copolymerisierten feste Mischungen von Acrylamid und Methacrylsäuremethylester bei -65 °C. Zur Polymerisationsauslösung wurden die Monomergemische in Gegenwart von $NaCl$, $CaSO_4$ oder Quarz in Kugelmühlen oder Vibratoren gemahlen. Die Parameter betragen hierbei $r_1 = 36,6$; $r_2 = 4,2$; in homogener Lösung mit Azoisobuttersäurenitril bei 70 °C $r_1 = 4,2$; $r_2 = 0,12$. Diese Art von „mechanisch-chemischer Polymerisation“ ist aber stets von einem Abbau begleitet.

p-Acetaminostyrol ($F_p = 146$ °C) und p-Benzamidostyrol ($F_p = 176-177$ °C) polymerisieren beim Erwärmen schon weit unterhalb des Schmelzpunktes (*S. Z. Jakabha*zy et al., Brooklyn, N.Y., USA). Es handelt sich sicher um eine Radikalkettenpolymerisation im kristallinen Zustand. In den Monomerkristallen liegen die Vinylgruppen in Ebenen senkrecht zur c-Achse, die voneinander durch große Abstände getrennt sind. Es ist anzunehmen, daß sich nur diejenigen Vinylgruppen, die in derselben Ebene liegen, am Aufbau einer Polymerkette beteiligen. Die Polymeren haben daher zunächst die gleiche geordnete Struktur wie die Monomeren im Kristallgitter.

Die Kristallstruktur von Polymeren, die durch γ -Bestrahlung kristalliner cyclischer Monomere erhalten wurden, untersuchten *S. Okamura* et al. (Kyoto, Japan). Die Polymerisation von 3,3-Bischlormethyl-oxacyclobutan, Trioxan und Tetramethylenoxyd verläuft unter diesen Bedingungen nach einem kationischen Mechanismus. Die Polymeren bestehen aus einer Mosaikstruktur von Zwillingskristallen, die dreidimensional orientiert ist. Poly- β -propiolacton, das ebenso polymerisiert wurde, weist keine Zwillingsbildung auf. Das aus Trioxan und das aus Tetramethylenoxyd erhaltene Polyoxymethylen hat die gleiche Helix-Struktur mit einer Periode von 17,3 Å.

Charakterisierung und Eigenschaften von Copolymeren in Lösung

A. Chapiro et al. (Bellevue, Frankreich) fraktionierten ein Ppropfcopolymeres (Polystyrol auf Polyisobutylen) durch Fällung und in einer Kolonne nach *Baker* und *Williams*. Die Fraktionen wurden durch chemische Zusammensetzung, Viskositätszahl und mittleres Molekulargewicht charakterisiert. Die Fraktionen mit dem höchsten Molekulargewicht haben eine konstante chemische Zusammensetzung (85-90 % Styrol). Bei mittlerem Molekulargewicht fällt der Styrolgehalt steil auf 40-50 %. Fraktionen mit niedrigem Molekulargewicht enthalten wieder 85-90 % Styrol. Die Viskositätszahl der Fraktionen, die durch Fällungsfaktionierung erhalten wurden, sinkt mit der Ordnungsnummer der Fraktionen. Im Gegensatz hierzu zeigt die Viskositätszahl der nach *Baker* und *Williams* erhaltenen Fraktionen den gleichen Verlauf wie der Styrolgehalt. Nach *A. Chapiro* bleibt bei den ersten Fraktionen die Länge der Polyisobutylenketten etwa konstant, während nur die Polystyrolketten etwas kürzer werden. Den plötzlichen Absall des Styrolgehaltes verursachen Fraktionen mit kurzen Styrolketten. Dann nimmt aber auch die Länge der Polyisobutylenketten ab. Auch die Gleichgewichtsverteilung eines Copolymeren in der Dichtegradientenzentrifuge kann quantitative Informationen über das mittlere Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und die Zusammensetzung geben. *J. J. Hermans* und *H. A. Ende* (Durham, N.C., USA) prüften diese Methode an einem Copolymeren aus Styrol und Jodstyrol mit 20 bis 27 Gew.-% Jod. Die experimentellen Ergebnisse können zur Abschätzung der Molekulargewichtsverteilung dienen, wenn das mittlere Molekulargewicht bekannt ist. Der Fehler beträgt etwa 20 %. Homopolymeren verhalten sich in Lösung anders als Copolymeren. Bei Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen fanden *Y. Gallot* et al. (Straßburg, Frankreich), an Block- und Ppropfcopolymeren in solchen Lösungsmitteln, welche einen Anteil der Makromoleküle bevorzugt lösen, bei geringen Konzentrationen meistens molekulare Dispersion. Es können

sich aber auch die unlöslichen Anteile der Copolymeren abscheiden. Sie bleiben als molekulare Mizelle in Lösung, falls die Löslichkeit der löslichen Anteile dazu ausreicht. Bei höheren Konzentrationen tritt Assoziation ein. Die Zahl der assoziierten Moleküle hängt von der Temperatur und von der Affinität der löslichen Anteile für das gute Lösungsmittel ab.

Aus Polystyrol-polyäthylenoxyd- sowie Polypropylenoxyd-polyäthylenoxyd-Blockcopolymeren in konzentrierter Lösung lassen sich nach *A. E. Skoulios* et al. (Straßburg, Frankreich) in einem bevorzugten Lösungsmittel für den einen Anteil spontan doppelbrechende Gele erzeugen. Die unlöslichen Anteile sind schichtenförmig, manchmal auch zylindrisch oder sphärisch angeordnet. [VB 741]

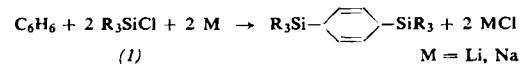
Internationales Symposium über metall-organische Verbindungen

Cincinnati, Ohio (USA), vom 12. bis 15. Juni 1963

An diesem Symposium, das von *R. E. Dessa*, *C. Frye*, *M. F. Hawthorne*, *D. Seyerth*, *M. Tsutsui* und *M. Rausch* organisiert und von dem Army Research Office (Durham, N.C., USA) sowie dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt wurde, nahmen etwa 150 geladene Wissenschaftler aus USA, Deutschland, England, Japan, Frankreich, Italien, Kanada, Holland und Belgien teil. Es wurden 10 Plenarvorträge und 37 Kurzvorträge aus allen Gebieten der metall-organischen Chemie gehalten.

Alkalimetall-organische Verbindungen und Grignard-Verbindungen

Nach *D. R. Weyenberg* (Midland, Mich., USA), lassen sich die durch Addition von Alkalimetallen an Olefine oder Aromaten erhaltenen Di-Anionen bzw. Radikal-Anionen mit Trialkylchlorsilanen (1) abfangen, wobei Disilyl-Verbindungen entstehen. Alkylchlorsilane selbst reagieren in aprotischen Solventien nicht mit Alkalimetallen. So erhält man durch Umsetzung von Li oder Na mit Benzol in Tetrahydrofuran in Gegenwart von (1) in einer 1.4-Addition Disilyl-Derivate des Cyclohexadiens-(1,4).



Die Alkalimetall-Addukte des Styrols liefern 1,2-Disilyl-Verbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiR}_3$ neben 1,4-Disilyl-Derivaten der Formel $(\text{R}_3\text{SiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_2$. Die Addukte des Butadiens und seiner Abkömmlinge führen zu 1,4-Disilyl-butene-(2)-Verbindungen. In Diäthyläther als Lösungsmittel erhält man mit Na und Li die cis-Derivate, in Tetrahydrofuran entsteht nur mit Na das cis-Produkt, mit Li aber das trans-Isomere.

Mit dem Mechanismus der Umlagerung und Spaltung von α -Lithium-substituierten Äthern befaßte sich *U. Schöllkopf* (Heidelberg). Für die Wittig-Umlagerung wurde auf Grund stereochemischer Befunde ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus vorgeschlagen. Untersuchungen über die Spaltung des Lithium-benzyl-phenyläthers ergaben, daß es sich hier um eine α -Eliminierung handelt.

H. M. Walborsky (Tallahassee, Fla., USA) ging auf den Bildungsmechanismus von Grignard-Verbindungen aus organischen Halogeniden ein. Obwohl optisch aktives 1-Magnesium-halogen-1-methyl-2,2-diphenyl-cyclopropan, das man aus der aktiven Li-Verbindung durch Metall-Austausch gewinnen kann, konfigurativer stabil ist, erhält man weitgehend racemische Grignard-Verbindungen, wenn man optisch aktives 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenyl-cyclopropan mit Mg umsetzt. Offenbar bildet sich die Grignard-Verbindung aus dem Halogenid radikalisch, wobei das Radikal racemisiert.

In einer offenen Diskussion erörterten *E. C. Ashby* (Baton Rouge, La., USA), *A. H. Frye* (Cincinnati, Ohio, USA), *E. I. Becker* (Brooklyn, N.Y., USA) und *H. S. Mosher* (Stanford,

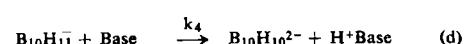
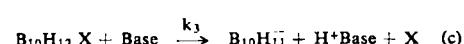
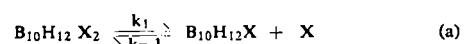
Cal., USA), die Struktur von Grignard-Verbindungen. Nach wie vor ist es offenbar berechtigt, die meisten Grignard-Reagentien als RMgHal zu formulieren und ein Schlenk-Gleichgewicht anzunehmen; nicht ausgeschlossen scheint, daß in manchen Fällen überwiegend $\text{R}_2\text{Mg}\cdot\text{MgHal}_2$ vorliegt.

Bor-organische Verbindungen

Nach *R. Köster* (Mülheim/Ruhr) führt die Hydroborierung von Dienen oder Trienen (mit B_2H_6 , Alkyldiboranen oder Trialkylaminboranen) zu borhaltigen Heterocyclen. So erhält man aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Äthyldiboran ein B-Äthyl-3,4-dimethylborolan (Methylgruppen cis-ständig), aus 1,5-Cyclooctadien und Tetraäthyldiboran das B-Äthyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan. – Durch Austauschreaktion bei etwa 120°C entstehen aus Trialkylboranen, die Alkylgruppen mit mindestens 2 C-Atomen enthalten, und 1,3-Dienen B-Alkylboracyclane mit fünfgliedrigem Heterocylus. Hat das Dien mehr als 4 C-Atome, so bildet sich überwiegend die B-Alkyl-Verbindung mit sechsgliedrigem borhaltigem Ring. – Durch Pyrolyse von Trialkylboranen mit genügend langen Alkylketten lassen sich intramolekular neue C-B-Bindungen knüpfen, wobei ein Olefin und H_2 eliminiert werden. Pyrolytisch sind u. a. auch Bor-heterocyclen mit einer Bor-Aryl-Bindung zugänglich, z. B. B-Alkyl-Borindane. – Die Umsetzung von B-Alkyl-borindanen mit Na/K-Legierung führt zu 1:1-Addukten, die polymer sind und in denen das Bor offenbar vierbindig vorliegt.

Die Addition von HBr an ungesättigte Boronate studierte *D. S. Matteson* (Pullman, Wash., USA). An Dibutyl-2-buten-2-boronat addiert sich (flüssiger) HBr so, daß das Br in α -Stellung zum Bor-Atom kommt, an Dibutyl-1-propen-1-boronat hingegen umgekehrt. Das Brom-Atom der α -Brom-alkyl-boronate ist nucleophil leicht austauschbar. Das Nucleophil addiert sich zunächst an das Bor-Atom, anschließend wandert ein Rest vom B zum C unter Verdrängung des Halogens.

M. F. Hawthorne (Riverside, Cal., USA), berichtete über kinetische Studien zum Bildungsmechanismus des stabilen „aromatischen“ $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ -Ions, das sich bildet, wenn man Dekaboran-14-Derivate, $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ u. a. Liganden) mit Basen behandelt. Die Gleichungen (a) bis (d) werden den kinetischen Daten gerecht.



Durch Entfernen von je einem Hydrid-Ion aus zwei $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ -Einheiten und Dimerisierung der Fragmente über 2 B-H-B-Bindungen entsteht das $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$ -Ion.