

der umwandeln. Vortr. vermuten, daß in der Alkohol-Chloroform-Modifikation die Aminosäuren bis zum Prolin eine helixförmige Konformation haben, während in der DMF-Modifikation eine β -Struktur vorliegt.

Untersuchungen an Lösungen von Cellulosenitrat in Butylacetat

J. Schurz, Graz (Österreich)

Beim Lösen von Cellulosenitrat in Butylacetat wird ein übermolekularer Gelanteil beobachtet, der von der Art der Ausgangscellulose und den Nitrier- und Lösebedingungen abhängt. Bei Zellstoff-Fractionen beträgt er im Mittel 10 %; beim Eindunsten kann man ihn in Sphärolith-Form erhalten.

Nach Filtration durch ultrafeine Glassinterfilter (G5f) liegen molekulardisperse Lösungen vor. In Butylacetat bei 25 °C gilt für die Grenzviscositätszahl:

$$[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot M_w$$

(M_w = Molekulargewicht). Die Lösungen zeigen eine scherabhängige Viscosität (Strukturviscosität), die auf die Wirkung von Einzelteilchen und auf Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Es wird eine Methode gezeigt, mit der man auf die Konzentration $c = 0$ und auf das Geschwindigkeitsgefälle $q = 0$ zugleich extrapolieren kann. Da Cellulosenitrat in Butylacetat gegenüber dem Gaußschen Idealknäuel bedeutend aufgeweitet ist, kann nur ein „scheinbares“ statistisches Fadenelement A'_m angegeben werden, dessen Länge vom Molekulargewicht abhängt; sie beträgt für einen Polymerisationsgrad von 1000 und mehr 210 Å. Eine Mischung aus Butylacetat und Äthanol ist bei 25 °C für Cellulosenitrat ein Θ -Lösungsmittel. Aus Lichtstreuungsmessungen und vor allem auch aus Viscositätsmessungen im Θ -Lösungsmittel kann für das ungestörte Knäuelmolekül ein A_m -Wert von etwa 160 Å ermittelt werden.

Über die Gestalt der Carbanilate von Amylose, Cellulose und Polyvinylalkohol in Lösung

W. Burchard, Freiburg i. Br.

Streulichtmessungen in mehreren Lösungsmitteln ergaben bei Amylosecarbanilat eine starke Abhängigkeit der „ungestörten“ Trägheitsradien von der Zusammensetzung der Θ -Lösungsmittel, während bei Cellulosecarbanilat der Trägheitsradius in den Θ -Lösungsmitteln stets gleich bleibt. Da feststeht, daß die Glucose in der Cellulosekette stets in der Sesselkonformation C1 vorliegt, bei der Amylose jedoch zwei Glucosekonformationen diskutiert werden, läßt sich ein Zusammenhang mit den „ungestörten“ Trägheitsradien des Amylosecarbanilats vermuten. Die Berechnungen der Rotationsbehinderung der Grundbausteine ergeben unter der Annahme zweier Glucosekonformationen für Amylose- und Cellulosecarbanilat nahezu gleiche Werte.

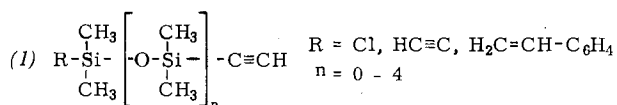
Untersucht man dagegen Cellulosecarbanilate in guten Lösungsmitteln, so fällt bei den Lösungen von Ketonen auf, daß sich der Trägheitsradius bei Zugabe von geringen Mengen Methanol oder Wasser sprunghaft um 25–80 % erhöht, ohne daß sich dabei der zweite Virialkoeffizient wesentlich verändert. Um entscheiden zu können, ob dieses Verhalten durch die polare Carbanilatgruppe oder durch die kompliziert aufgebaute Grundkette der Cellulose verursacht wird, wurde das Carbanilat des Polyvinylalkohols näher untersucht.

Bei Zugabe von Methanol oder Wasser zu den Lösungen von Ketonen des Polyvinylcarbanilats stellte sich ein ähnlicher, aber nicht so ausgeprägter Effekt ein wie bei dem Cellulosecarbanilat. Andererseits ist in den Θ -Lösungsmitteln der „ungestörte“ Trägheitsradius von der Art des Θ -Lösungsmittels abhängig, das Polyvinylcarbanilat ist also in dieser Hinsicht dem Amylosecarbanilat ähnlich. Die Ursachen für dieses eigenartige Verhalten werden eingehend diskutiert.

Über Herstellung und Reaktionen siliciumorganischer Acetylderivate

G. Greber und F. Senge, Freiburg i. Br.

Durch Umsetzung von Acetylen-metall-Verbindungen oder Dimethyläthynylsilanol mit entsprechenden Chlorsiloxan- bzw. Chlorsilan-Verbindungen entstehen siliciumorganische Derivate (1), die sowohl an der Acetylengruppe als auch an der funktionellen Gruppe R Reaktionen ermöglichen. Die Silanol-Methode ist zur Darstellung der Verbindungen (1), $n=1-4$ vorzuziehen.



Die Chlor-Si-Verbindungen (1), $R = \text{Cl}$, wurden mit LiAlH_4 zu den Hydro-Derivaten (1), $R = \text{H}$, reduziert, die sich in Gegenwart von H_2PtCl_6 als Katalysator zu cyclischen und linearpolymeren Produkten polyaddieren ließen. Neben einigen üblichen Reaktionen der Acetylengruppe untersuchten Vortr. die oxydative Kupplung, (Pyridin/ CuCl_2/O_2), die bei Verwendung von Polysiloxanen mit zwei Acetylengruppen (1), $R = \text{HC} \equiv \text{C}$, zu schwarzen, unlöslichen, bis 400 °C beständigen polymeren Produkten führt.

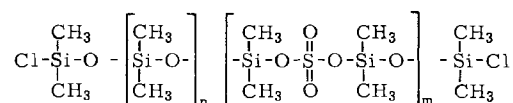
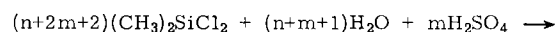
Die Styrol-Derivate (1), $R = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$, wurden zu Makromolekülen mit seitenkettenständigen Acetylengruppen homo- sowie mit Styrol copolymerisiert und die Copolymerisationsparameter bestimmt. An diese Makromoleküle ließen sich z. B. H-Si-Verbindungen addieren. Nach Ersatz der Acetylenwasserstoffatome gegen Metallatome (Li) eigneten sich die Polymerisate auch für Pfpfreaktionen, z. B. mit 2-Vinylpyridin oder Acrylnitril.

Außerdem synthetisierten Vortr. das Bis-dimethylhydroxysilylacetylen $\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C} \equiv \text{C}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OH}$ und untersuchten einige seiner Umsetzungen.

Über Siloxane mit reaktionsfähigen Endgruppen

G. Rossmay, Essen

Siloxane, die Silylsulfat-Gruppen $\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Si}$ enthalten, erreichen leicht die Gleichgewichts-Polymerenverteilung. Diese Äquilibrierung erfolgt zumindest im Endstadium – im Gegensatz zu der bekannten Siloxan-Äquilibrierung mit Schwefelsäure – in homogener Phase. Dadurch wird eine neue einfache und sehr vielseitige Synthese von Siloxanen mit endständigen Si-Cl-Gruppen ermöglicht. Beispielsweise setzt man Dimethyl-dichlorsilan mit wäßriger Schwefelsäure um, deren Menge so bemessen wird, daß sie nicht zur Abspaltung aller Cl-Atome ausreicht. Das anfangs inhomogene und durch das Entweichen gasförmiger HCl abgekühlte Reaktionsgemisch bildet beim Erwärmen unter Rühren eine einheitliche und äquilibrierte Phase. Verzweigte Silane setzen sich entsprechend um.



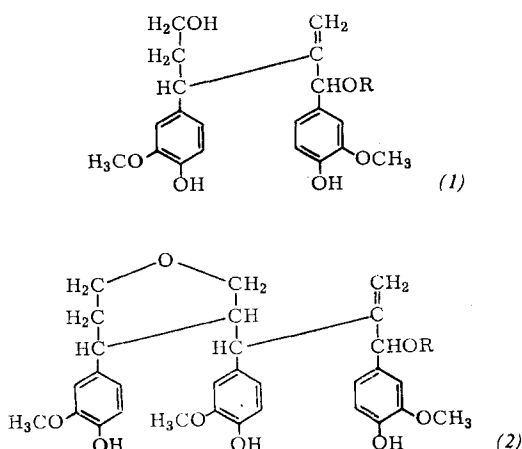
Die Si-Cl- und Silylsulfatgruppen reagieren mit Wasser, Hydroxyverbindungen und deren Metallderivaten, mit Aminen oder Ammoniak unter Bildung von Siloxanen mit endständigen Hydroxyl-, Alkoxy-, Acyloxy- und Amino-Resten oder zu Siloxanen, die über Silazan-Bindungen verknüpft sind. Viele dieser äquilibrierten Siloxane mit reaktionsfähigen End-

gruppen waren bisher überhaupt nicht, andere nur auf umständlicheren Wegen zugänglich. Sie eignen sich u. a. als Zwischenglieder beim Aufbau von Blockpolymeren. Siloxane mit statistisch verteilten organofunktionellen Einheiten, die gegenüber den bisher gebräuchlichen Äquilibrationkatalysatoren wie H_2SO_4 empfindlich sind, lassen sich oft über diese Siloxane mit endständigen Si-Cl-Gruppen leicht herstellen.

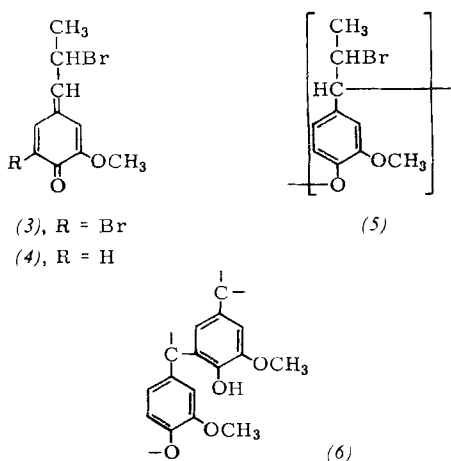
Die Polymerisation des Coniferylalkohols und die Polymerisation der p-Chinonmethide

K. Freudenberg, Heidelberg [2]

1. Der Coniferylalkohol bildet mit Säure neben hochmolekularen Produkten wenig lineares Dimeres (1) und Trimeres. Der Kettenabbruch wird durch eine Allylumlagerung verursacht. Durch Wasserabspaltung geht das Trimer in ein Derivat des Tetrahydropyrans (2) über.



2. Brom reagiert mit Isoeugenol unter Kernsubstitution und Anlagerung an die olefinische Doppelbindung. Aus dem Reaktionsprodukt gewannen Th. Zinke und O. Hahn mit Alkali ein kristallines gelbes p-Chinonmethid (3). Neu ist das im Kern nicht bromierte Chinonmethid (4). Das dem Guajacylmethylcarbinol entsprechende Chinonmethid wurde in Lösung erhalten. Diese drei Chinonmethide werden durch Stehen in Aceton polymerisiert, insbesondere, wenn tertiäres Amin oder kristallwasser-haltige Salze (z. B. Na-Thiosulfat) als Katalysatoren zugegen sind. Auch durch Erhitzen erhält man die farblosen, in Äther usw. unlöslichen Polymerisate (Polymerisationsgrad ca. 50). Sie sind Polybenzyl-aryläther (5), wie sich aus der Umsetzung mit Methanol/HCl ergibt, die zum Methyläther der Benzylalkohole führt. Den Kettenabschluß



[2] Unter Mitarbeit von G. Maercker, H. Nimz und H.-K. Werner; vgl. Chem. Ber. 97, 903 (1964); H.-K. Werner, ibid. 97, 579 (1964).

bildet zumeist Wasser. Titration mit Colaminatrium in Äthylendiamin führt zur völligen Spaltung der Kette und zu Titrationswerten, die den Phenolgruppen des Monomeren entsprechen. Wird die Phenolgruppe des Anfangsgliedes mit Diazomethan methyliert, so unterbleibt die Aufspaltung. Mit Natriumborhydrid wird die Benzyläther-Bindung hydriert. Mit wenig Säure tritt Umlagerung in Kerncondensate (6) ein. — Diese Reaktionen sind für die Chemie des Lignins wichtig.

Untersuchungen zur Perlpolymerisation von Vinylmonomeren

H. Hopff, H. Lüssi und P. Gerspacher, Zürich (Schweiz)

Bei der Perlpolymerisation von Methylmethacrylat in wäßriger Polyvinylalkohol-Lösung wird die Größe der anfallenden Perlen zu Beginn des Versuchs, bevor die Polymerisation einen merklichen Umsatz erreicht hat, festgelegt. Diese Tatsache ermöglicht eine Dimensionsanalyse. Oberhalb einer kritischen Schutzkolloid-Konzentration hängt die Perlgröße lediglich von der Grenzflächenspannung und der Viscosität der beiden Phasen sowie der Rührintensität ab und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

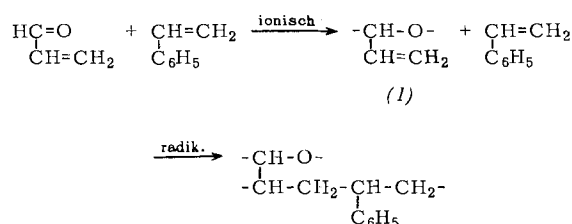
$$L/D = A \cdot \text{Re}^\alpha \cdot \text{Fr}^\beta \cdot \text{We}^\gamma$$

(L = Perlgröße, D = Gefäßdurchmesser, Re = Reynoldszahl, Fr = Frondezahl, We = Weberzahl, A, α , β , γ = dimensionslose Konstanten). Diese einfache Beschreibung genügt bei niedrigeren Konzentrationen nicht mehr. Die Perlgröße wird vom Volumenverhältnis der Phasen, die Exponenten werden von der Konzentration abhängig. Oberhalb der kritischen Schutzkolloid-Konzentration wird die Ausbeute an Perlpolymerisat durch eine gleichzeitige Emulsionspolymerisation stark erniedrigt.

Copolymerisationen in zwei getrennten Reaktionsschritten

Rolf C. Schulz, W. Passmann und R. Stenner, Mainz

Bei den üblichen Copolymerisationen nehmen beide Monomeren gleichzeitig an der Wachstumsreaktion teil. Bei bestimmten Monomerenpaaren kann die Copolymerisation auch in zwei zeitlich getrennten Reaktionsschritten durchgeführt werden. In einem Gemisch aus Acrolein und Styrol wird bei Zusatz basischer Katalysatoren nur Acrolein polymerisiert; dabei entsteht ein Polymeres mit dem Grundbaustein (1) [3]. Styrol wirkt bei diesem ersten Reaktionsschritt nur als Lösungsmittel; es wird nicht eingebaut. Bei anschließender radikalischer Initiierung polymerisiert Styrol mit den CC-Doppelbindungen des primär gebildeten Polyacroleins.



Es entstehen vernetzte Copolymerisate, deren Eigenschaften nicht nur vom vorgegebenen Mischungsverhältnis, sondern auch vom anionischen Katalysator abhängen.

Diese Zweischritt-Copolymerisation kann auch auf die Monomerenpaare Acrolein/Methacrylsäuremethylester, Vinylisocyanat/Styrol oder Vinylisocyanat/Acrylnitril übertragen werden. Vinylisocyanat kann im Gemisch mit Styrol mit anionischen Katalysatoren selektiv polymerisiert werden un-

[3] R. C. Schulz u. W. Passmann, Makromolekulare Chem. 72, 198 (1964).