

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.

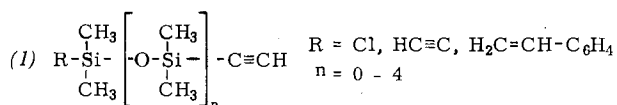
Untersucht man dagegen Cellulosecarbanilate in guten Lösungsmitteln, so fällt bei den Lösungen von Ketonen auf, daß sich der Trägheitsradius bei Zugabe von geringen Mengen Methanol oder Wasser sprunghaft um 25–80 % erhöht, ohne daß sich dabei der zweite Virialkoeffizient wesentlich verändert. Um entscheiden 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.

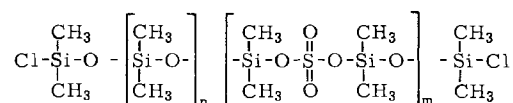
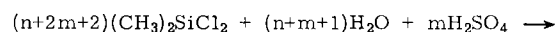
Die Styrol-Derivate (1), $R = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$, wurden zu Makromolekülen mit seitenkettenständigen Acetylengruppen homo- sowie mit Styrol copolymerisiert und die Copolymerisationsparameter bestimmt. An diese Makromoleküle ließen sich z. B. H-Si-Verbindungen addieren. Nach Ersatz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