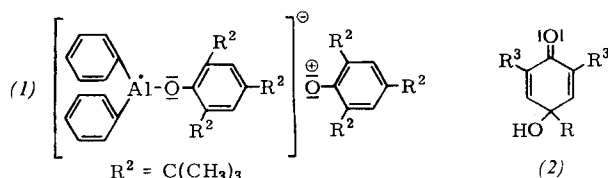


Abspaltung aus dem Lösungsmittel oder aus der metallorganischen Verbindung im wesentlichen R-R und R-H in wechselnden Mengen (insgesamt 20–100 %) ergeben. – Im System Triphenylaluminium/2.4.6-Tri-tert.butyl-phenoxyl läßt sich durch EPR-Messung ein Radikal-Komplex direkt nachweisen, für den nach Isotopenversuchen die Konstitution (1) vorgeschlagen wird. In diesem Komplex besitzt das freie Elektron am Aluminium eine endliche Spindichte; es liegt ein „mesomeres Aluminium-Radikal“ vor.

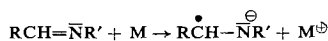


Viele sterisch gehinderte Chinone verhalten sich gegen magnesium-organische Verbindungen ebenfalls als monovalente Elektronen-Acceptoren. Beim Vereinigen der Komponenten im molaren Verhältnis beobachtet man starkfarbige, paramagnetische Komplexe noch unbekannter Struktur, die mit den entsprechenden Semichinonen nicht identisch sind und mit überschüssiger metallorganischer Verbindung RMgX sofort zerfallen. Als Endprodukte wurden neben den Chinolen (2) (25–80 %) die Hydrochinone sowie wieder die Kohlenwasserstoffe R-R und R-H (zusammen bis zu 40 %) isoliert.

Stickstoff-haltige Radikal-Anionen als Polymerisationsinitiatoren

H. Ringsdorf, Marburg

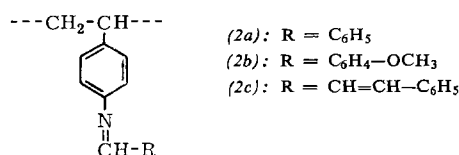
Die Umsetzung von Azomethinen mit Alkalimetallen M führt zu stickstoff-haltigen Radikal-Anionen, die sich als aktive Initiatoren für Vinyl-Polymerisationen erwiesen [101, 102].



(1a): R = C₆H₅; R' = C₆H₅, C₆H₄-OCH₃

(1b): R = C₆H₄-OCH₃; R' = C₆H₅, CH(CH₃)₂

Theoretisch kann die Polymerisation sowohl radikalisch als auch anionisch gestartet werden. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Art der Monomeren sowie Ergebnisse von Copolymerisationen deuten auf eine rein anionische Polymerisation hin. Die Elektronegativität der Alkalimetalle, die Struktur der Schiffchen Basen (1a) und (1b) sowie die verwendeten Lösungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran, Toluol und n-Hexan) wirken sich auf den Polymerisationsverlauf wie folgt aus: In polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran ist die Initiatorreaktivität der Radikal-Anionen proportional der Elektropositivität der Alkalimetalle. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan dagegen sind die weniger dissoziierten Li-Komplexe am aktivsten. Die Initiierungsgeschwindigkeit fällt außerdem mit steigender Basizität der Amin-Komponente der Schiffchen Basen, unabhängig vom Kation. Um eine Initiierung durch Elektronenübertragung zu untersuchen, wurden auch makromolekulare polyfunktionelle N-haltige Radikal-Anionen als Initiatoren verwendet, die sich von den Schiffchen Basen (2a) bis (2c) ableiten.



[101] H. Ringsdorf, J. Polymer Sci. Part C, 4, 987 (1964).

[102] H. Ringsdorf, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 846 (1963).

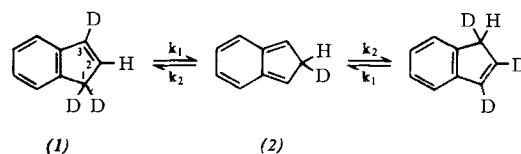
Je nach den Polymerisationsbedingungen erhält man mit den polyfunktionellen Initiatoren lösliche oder vernetzte Pfropfpolymer. Eine Initiierung durch Elektronenübertragung tritt nur bei den Di-metall-Komplexen $R^-\dot{N}-CHR + 2 M^+$ auf.

1.5-Wasserstoff-Verschiebungen im Cyclopentadien und Inden

W. Roth, Köln

Am Beispiel des 5-H-Perdeutero-cyclopentadiens haben wir die thermische Wasserstoff-Verschiebung im Cyclopentadien untersucht. Bei Temperaturen um 50 °C beobachtet man NMR-spektroskopisch eine Reorientierung des Wasserstoffs über fortlaufende 1.5-Verschiebungen, deren intramolekularer Charakter durch massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- und Umlagerungsprodukt sichergestellt wurde. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wurde im Temperaturbereich von 45 bis 65 °C sowohl in der Gasphase wie in der Lösung verfolgt. Die Reaktion ist erster Ordnung, wird nur unwesentlich durch die Oberfläche des Reaktionsgefäßes und die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst und läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung $k = 1,3 \times 10^{12} \cdot \exp[-(24,3 \pm 0,5) \text{ kcal/RT}] [\text{sec}^{-1}]$ ausdrücken.

Eine analoge 1.5-Wasserstoff-Verschiebung wurde im Inden beobachtet. Die Reaktion führt hier zum Isoinden, das bei 220 °C durch abermalige 1.5-Wasserstoff-Verschiebung schnell Inden zurückbildet. Das Isoinden (2) kann aber bei Isomerisierung von 1.1.3-Trideutero-inden (1) am Einbau von Deuterium in Position 2 des Indens erkannt werden:



Auch diese Reaktion ist intramolekular, erster Ordnung und wird nicht durch die Gefäßwand katalysiert.

Stereochemisches Kriterium bei einer radikalischen Phenyl-Wanderung

C. Rüchardt (Vortr.) und H. Trautwein, München

Um zu klären, ob bei radikalischen Aryl-Wanderungen eine intermediäre Zwischenstufe (3) direkt mit dem H-Donator [RH = (1)] reagieren kann (Weg A) oder ob das Stadium des isomeren Radikals (4) durchlaufen wird (Weg B), wurde die Stereochemie der Decarbonylierung optisch aktiven β-Methyl-β-phenyl-valeraldehyds (1) untersucht.

Der Nachweis des Weges A wäre zugleich ein direkter Beweis für (3) als echte Zwischenstufe im Gegensatz zu einem Über-

