

Über den magnetischen Suszeptibilitätseffekt bei der Protonenresonanz und magnetische Messungen an neuen organischen Radikalen

H. J. Friedrich, Würzburg

Colloquium des Physikalisch-Chemischen Instituts, Marburg, am 30. Juli 1964 und des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg, am 19. Oktober 1964.

Durch den magnetischen Suszeptibilitätseffekt wird in zylindrischen Meßzellen die Protonenresonanz um $(\Delta H/H)_S = c \cdot \Delta \chi_V$ verschoben. Der Suszeptibilitätsverschiebungsfaktor c wurde an der ^1H -Resonanzverschiebung von Tetramethylsilan in Lösungsmitteln unterschiedlicher Volumensuszeptibilität und aus der ^1H -Resonanzverschiebung verschiedener Standardsubstanzen durch Goldschmidtsches Radikal,

$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{N}-\dot{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, in verschiedenen Lösungsmitteln [1] zu $2,09 \pm 0,1$ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch ableitbaren Wert $c = 2 \pi/3$ überein. Störende Einflüsse auf die Suszeptibilitätsverschiebung können durch magnetische Anisotropie und durch elektrische Polarisierung des Mediums auftreten sowie dann, wenn das ungepaarte Elektron eine Spindichte am Resonanzproton besitzt.

Die Methode kann zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten organischer Radikale angewendet werden [2]. Untersucht wurden die von Hünig dargestellten Radikalkationen [3]. Die Suszeptibilitäten entsprechen monomer vorliegenden Radikalen mit einem ungepaarten Elektron [4]. Für die Verdazyl-Radikale von R. Kuhn [5] ergeben sich beim 1.3.5-Triphenyl-verdazyl und 1.3.5.6-Tetraphenyl-verdazyl im Konzentrationsbereich von 3 bis 12 mg/ml Suszeptibilitätswerte für monomere Radikale mit einem ungepaarten Elektron. [VB 879]

[1] H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. 19b, 663 (1964).

[2] H. J. Friedrich, Z. Naturforsch. 19b, 279 (1964).

[3] S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem. 676, 36 (1964); Tetrahedron Letters 1964, 181; Angew. Chem. 76, 818 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 701 (1964).

[4] H. J. Friedrich, Angew. Chem. 76, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964).

[5] R. Kuhn u. H. Trischmann, Mh. Chem. 95, 457 (1964).

Über die Synthese molekular-einheitlicher Hochpolymerer

G. V. Schulz, Mainz

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim, am 4. November 1964

Die Synthese einheitlicher Polymerer durch schrittweise Addition oder Kondensation führt bisher nur in den Molekulargewichtsbereich von einigen Tausend. In den Bereich $M = 10^5$ bis 10^6 führen Kettenreaktionen unter folgenden Bedingungen:

gen: Start und Abbruch müssen so geregelt werden, daß die Wachstumsdauer für alle Moleküle gleich ist; ferner müssen während des Wachstums auch Konzentration und Temperatur so gehalten sein, daß die Wachstumsgeschwindigkeit aller Moleküle gleich ist. Auch unter solchen idealen Bedingungen findet man noch eine – allerdings sehr enge – Molekulargewichtsverteilung (Poisson-Verteilung). Es werden zwei Versuchsserien beschrieben, welche die Realisierung eines solchen Poisson-Prozesses zum Ziel haben, einerseits über eine radikalische, andererseits über eine anionische Polymerisation.

Ein radikalischer Poisson-Prozeß liegt nach Bianchi, Price und Zimm bei der Emulsionspolymerisation vor, wenn die startenden und abbrechenden Initiatorradikale durch intermittierende Belichtung erzeugt werden. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilungen mit einer Baker-Williams-Kolonne bei der Styrol-Polymerisation (J. Romatowski [1]) zeigt jedoch, daß diese Methode aus zwei Gründen nicht zum Ziel führt: Bei geringer Radikalkonzentration entsteht ein Spektrum von Polymeren, deren bevorzugte Polymerisationsgrade sich aus ganzen Vielfachen einer Belichtungsperiode erklären lassen (d. h. ein Teil der in der ersten Belichtungsperiode erzeugten wachsenden Radikale wird nicht in der zweiten, sondern erst in der dritten oder vierten, usw., Belichtungsperiode abgefangen), während bei stärkerer Radikalerzeugung Polymere unregelmäßiger Länge in der wässrigen Phase entstehen.

Die anionische Polymerisation führt dagegen zum Ziel, wenn man den Initiator (Na + Naphthalin) und das Monomere (Styrol) in einem Düsenmischer rasch vereinigt und die Mischung mit definierter Geschwindigkeit bei turbulenter Strömung durch ein Rohr treibt, an dessen Ende durch eine zweite Düse ein Abbruchagens zugeführt wird. Durch Beherrschung der Strömungsbedingungen im Rohr (G. Löhr, [2]) und Festlegung der Polymerisation auf einen Einwegmechanismus (R. V. Figini, H. Hostalka [3]) durch Zurückdrängen der Dissoziation ($\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Zusatz!), so daß nur das Ionenpaar reagiert, kann man der Poisson-Verteilung sehr nahekommen.

Die Natur scheint bei der Biosynthese einheitlicher Makromoleküle nicht nach Poisson-Prozessen zu arbeiten, sondern mit matrizengesteuerten Mechanismen, wie an der Cellulose dargelegt wird (M. Marx-Figini [4]).

[VB 880]

[1] G. V. Schulz u. J. Romatowski, Makromolekulare Chem., im Druck.

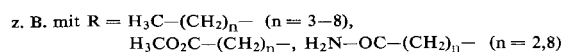
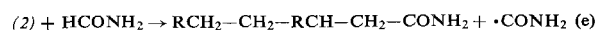
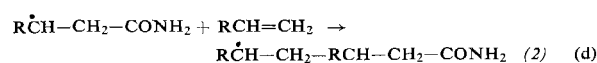
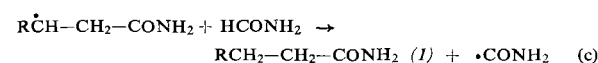
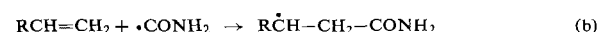
[2] G. Löhr u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 77, 240 (1964).

[3] H. Hostalka, R. V. Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 71, 198 (1964); R. V. Figini, ibid. 71, 193 (1964); R. V. Figini, G. Löhr u. G. V. Schulz, Polymer Letters, im Druck.

[4] M. Marx-Figini, Makromolekulare Chem. 68, 227 (1963); 80, 235 (1964).

RUNDSCHAU

Die lichtinduzierte Formamid-Anlagerung an ω -Olefine zu ω -Carbonsäureamiden (1) vollzieht sich nach D. Elad und J. Rokach besonders gut acetone-initiiert (mit $\lambda > 300\text{m}\mu$ in wenigen Stunden bis zu 90 % 1:1-Verbindungen!) in tert. Butanol/Aceton/Olefin bei 20 bis 30 °C. Reaktion (a) ist Start, (b) und (c) sind Kettenschritte, Reaktion (d) und (e) führen



in einer Ausbeute von wenigen Prozent zu 2:1-Telomeren. Aus billigen Materialien kann man so durch Olefin-carboxylierung zu Carbonsäuren und Aminen gelangen. Die Carbonsäureamide (1) kristallisieren gut und lassen sich leicht reinigen. / J. org. Chemistry 29, 1855 (1964) / -Jg. [Rd 117]