

tersucht. — Bei den Alkoholen nimmt der Assoziationsgrad von Verbindungen mit endständiger OH-Gruppe zu Verbindungen mit der OH-Gruppe in der Molekelmitte ab. Die Assoziationswärmen der verschiedenen Assoziat (maximale Zähligkeit 8 bis 10 [*]) deuten darauf hin, daß außer kettenförmigen und dreidimensionalen Gebilden auch cyclische Strukturen vorhanden sind (zumindest bei den Tri- und Tetrameren). — Entgegengesetzt verhalten sich die sehr viel stärker assoziierenden Oxime: Der Assoziationsgrad wird um so größer, je weiter die NOH-Gruppe in die Mitte der Molekel rückt, jedoch ist der Stellungseinfluß schwächer ausgeprägt als bei den Alkoholen. Dieses Verhalten hängt offensichtlich mit dem bifunktionellen Assoziationscharakter der Oxim-Gruppe zusammen. Es werden nur Zweier- und Dreierassoziate gebildet, die sehr wahrscheinlich Ringstrukturen haben. — Die Hydroperoxyde nehmen eine Art Zwischenstellung ein. Das primäre Hydroperoxyd ist wie primäre Alkohole stärker assoziiert als die sekundären Isomeren; diese aber benehmen sich untereinander wie die entsprechenden Oxime, d. h. der Assoziationsgrad ist um so größer, je weiter sich die OOH-Gruppe in der Mitte der Molekel befindet. Auch die Hydroperoxyde bilden nur Dimere und Trimere, was darauf schließen läßt, daß sie ebenfalls bifunktionell assoziieren und hierbei wahrscheinlich auch cyclische Strukturen bilden. — Die isomeren Carbonsäuren lassen innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede erkennen, sie sind am stabilsten und bilden nur Zweierassoziate.

Die bisherigen Befunde sprechen dafür, daß die bifunktionell assoziierenden Molekeln bevorzugt Assoziat aus wenigen Molekeln bilden, hauptsächlich Dimere und Trimere, wobei die ersten um so stärker dominieren, je stabiler die H-Brückenbindungen sind, während sich die monofunktionell assoziierenden Molekeln vornehmlich zu höherzähligen Ketten und dreidimensionalen Netzwerken zusammenlagern. Die thermodynamischen Überschußgrößen der Stellungsisomeren Alkohole und Oxime lassen erkennen, daß die Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette einen deutlichen Einfluß auf den Nahordnungszustand ausübt. — Polare und ungesättigte Lösungsmittel drängen die Assoziation nicht nur zurück, sondern setzen auch die maximale Zähligkeit herab und verändern die relative Zusammensetzung der Assoziat.

[VB 885]

Die Bedeutung der Kanaleinschlußverbindungen für die Polymerisationsforschung

H. Clasen, Frankfurt/M.

GDCh-Ortsverband Harz, am 13. November 1964
in Clausthal

Dimethylbutadien bildet mit Thioharnstoff eine Kanaleinschlußverbindung; die Dimethylbutadien-Molekeln sind in den röhrenförmigen Gitterzwischenräumen in 1.4-Stellung aufeinandergeschoben. Obwohl Dimethylbutadien ohne Katalysator außerhalb dieser Kanäle nicht polymerisiert, bildet sich hier selbsttätig ein unverzweigtes, hochschmelzendes, röntgenkristallines Polymeres. Diese „Kanalpolymerisation“ wird durch Röntgenbestrahlung beschleunigt.

Nachdem dies und die Kanaleinschlußverbindung von Butadien in Harnstoff bekannt wurde [1], sind zahlreiche Monomere auf ihre Eignung zur Kanalpolymerisation durch energie-

[*] Die Zähligkeit bedeutet hier die Zahl der Monomeren in einem Assoziat.

[1] H. Clasen, Angew. Chem. 68, 493 (1956); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 982 (1956).

reiche β - und γ -Strahlung untersucht worden [2]. Cyclooctatetraen ist eine nicht homo-, jedoch mit Dichlorbutadien copolymerisierende Gastsubstanz. — Sterisch regelmäßige, durch Bestrahlung erzeugte Polymere lassen sich bisher nur über Kanaleinschlußverbindungen gewinnen. Nach einer Rekristallisation stimmen Struktur und Schmelzpunkte mit denen sterisch regelmäßiger Ziegler-Natta-Polymerer überein. Die Ausbeute nimmt mit der Bestrahlungsdauer zu. Ob sich die Abnahme des mittleren Molekulargewichts mit der Bestrahlungsdauer und mit zunehmenden Verunreinigungen durch einen monoradikalischen Reaktionsmechanismus quantitativ erklären läßt, ist noch nicht sichergestellt [3]. Einheitliche Polymere wären in idealen Einkristallen reiner Monomerer bei biradikalischem Mechanismus zu erwarten.

Perhydrotriphenylen als Wirtsubstanz bildet nicht nur mit kleineren Molekeln, sondern auch mit unverzweigten Makromolekeln recht stabile, sogar schmelzbare Kanaleinschlußverbindungen [4]. Dadurch werden auch im makromolekularen Bereich die Abtrennung verzweigter Molekeln sowie die seitliche Abschirmung der Makromolekeln zur Verhinderung unerwünschter Reaktionen möglich. Pfropfpolymerisationen im Kanal wurden noch nicht beobachtet. Vom wirtschaftlichen Standpunkt sind radioaktive, regenerierbare Wirtsubstanzen interessant. [VB 875]

Zur Valenztautomerie ungesättigter Ringsysteme

R. Huisgen (Vortr.), F. Mietzsch, G. Boche
und H. Seidl, München

GDCh-Ortsverband Mainz, am 26. November 1964

Die gleiche kinetische Methode, die 0,01 % Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-trien im Valenztautomerie-Gleichgewicht mit Cyclooctatetraen nachzuweisen gestattete [5], bewährte sich auch in der Cyclooctatrien-Reihe. Die kinetische Untersuchung der Diels-Alder-Additionen des reinen Cycloocta-1.3.5-triens und des Bicyclo[4.2.0]octadiens liefert alle Parameter des Freien-Energie-Diagramms; die Freie Enthalpie der Tautomerisierung beträgt 1,5 kcal, die Aktivierungsenergie für die Umwandlung in den Bicyclus 27,1 kcal.

Bei substituierten Cycloocta-1.3.5-trienen hängt die Gleichgewichtskonzentration des bicyclischen Tautomeren bei 20°C ganz ungewöhnlich stark von den Substituenten ab: 7.8-Epoxy-cycloocta-1.3.5-trien (0,007 %), Cycloocta-2.4.6-trien-1-on (5 %), Cyclooctatrien (9 %), 7.8-Dibrom-cycloocta-1.3.5-trien (100 %).

Die Kinetik der Diels-Alder-Reaktionen beweist auch eine mobile Valenztautomerie des trans-1.2-Diphenyl-benzocyclobutens mit trans-trans- α,α' -Diphenyl-o-chinodimethan (trans-trans-5.6-Dibenzyliden-cyclohexadien) (Aktivierungsschwelle: 20,6 kcal). Das cis-1.2-Diphenyl-benzocyclobuten erleidet die Ringöffnung bei 50°C 70-mal langsamer und liefert das trans-cis- α,α' -Diphenyl-o-chinodimethan. [VB 891]

[2] J. F. Brown u. D. M. White, Angew. Chem. 70, 416 (1958); J. Amer. chem. Soc. 82, 5671 (1960); T. F. Yen, J. Polymer Sci. 38, 272 (1959); D. M. White, J. Amer. chem. Soc. 82, 5678 (1960); Angew. Chem. 73, 175 (1961); I. Sakurada u. K. Nambu, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 80, 307 (1959); Chem. Abstr. 55, 4340 (1961); G. B. Barlow u. A. C. Clamp, J. chem. Soc. (London) 1961, 393; O. L. Glavati u. L. S. Polak, Petroleum Chemistry 2, 201 (1963).

[3] A. Ya. Temkin, Petroleum Chemistry 2, 210 (1963).

[4] M. Farina, G. Allegra u. G. Natta, J. Amer. chem. Soc. 86, 516 (1964).

[5] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).