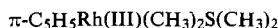


auf Grund der Spin-Spin-Kopplung im NMR-Spektrum festgelegt werden konnte. Aus dieser Substanz ließ sich



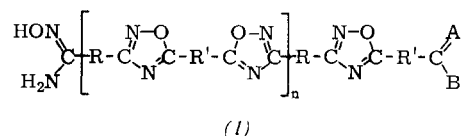
isolieren. Die kristalline, luftstabile, rotbraune Verbindung (1) löst sich in organischen Solventien gut. Ab $\approx 100^\circ\text{C}$ zersetzt sie sich unter Abspalten von Jod. Mit NaC_5H_5 lassen sich die Jodo- und Dimethylsulfid-Brücken aufspalten, wobei Rhodium-cyclopentadienylverbindungen entstehen.

12

Polymere mit 1,2,4-Oxadiazol- und 1,2,4-Oxadiazolinringen

W. Funke, Stuttgart

Polykondensate aus Diamidoximen und Dicarbonsäurechloriden sowie Dialdehyden wurden intramolekular zu Poly-1,2,4-oxadiazolen (1) oder Poly-1,2,4-oxadiazolinen cyclocondensiert (Erhitzen in Dimethylformamid/Benzol und Abdestillieren des Benzols mit dem gebildeten Wasser oder Schmelzen mit ZnCl_2). Zur Darstellung von Poly-1,2,4-oxadiazolen wurden die in einer Grenzflächenkondensation erhaltenen Polykondensate auch durch Erhitzen in Diphenyl/Diphenyloxyd oder in N-Methylpyrrolidon cyclocondensiert.



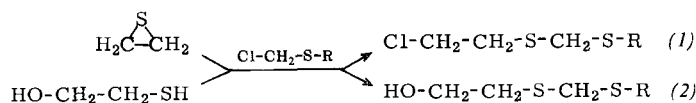
Die Schmelzpunkte der meist pulverförmigen Endprodukte lagen zwischen 100 und über 360°C . Die Molekulargewichte (durch Endgruppenanalyse und kryoskopische Messungen ermittelt) betrugen 1500 bis 2000. Die relativ niedrigen Polykondensationsgrade hängen z. T. mit der bei zunehmendem Kondensationsgrad rasch abnehmenden Löslichkeit der intermediären Polykondensate zusammen.

13

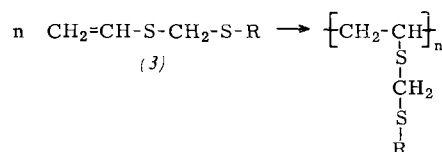
Synthese und Polymerisation von S-Vinylmercaptalen des Formaldehyds

K. Gollmer und H. Ringsdorf, Marburg

Aus α -Chlormethyl-thioäthern [1] und Äthylensulfid oder β -Mercaptoäthanol wurden β -Chloräthylmercaptale (1) und β -Hydroxyäthylmercaptale (2) des Formaldehyds dargestellt.



Daraus erhält man durch HCl- bzw. H_2O -Abspaltung mit KOH/NaOH (3:1) bei $180\text{--}300^\circ\text{C}/3\text{--}100$ Torr die entsprechenden Formaldehyd-S-vinylmercaptale (3) in Ausbeuten



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5.$

[1] H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 59 (1949).

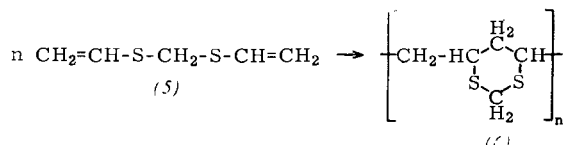
von 50–70%. Die Monomeren konnten radikalisch mit Azodiisobuttersäurenitril und kationisch mit Borfluorid polymerisiert werden.

Benzoylperoxyd ist als Initiator unwirksam, da die $\text{-S-CH}_2\text{-S-}$ Gruppe einen Acylperoxydzerfall unter Bildung von Carbonsäuren und Acyloxymercaptalen induziert.

Die Polymerisationsgrade der bei radikalischer Initiierung erhaltenen Polymeren ($n \approx 100$) sind von der Initiatorkonzentration weitgehend unabhängig. Das kann durch die Reaktionsfähigkeit der Mercaptalgruppe erklärt werden, die als Kettenüberträger wirkt. Damit stimmen die für gesättigte Mercaptale und Styrol ermittelten Übertragungskonstanten $K_{\text{ü}} = 15 \cdot 10^{-4}$ bis $30 \cdot 10^{-4}$ überein.

Die Polymerisation wurde dilatometrisch untersucht. Der Einfluß der Substituenten R auf die Geschwindigkeit der Radikalpolymerisation entspricht einer Überlagerung von induktiven und sterischen Effekten.

Die Polymerisation von Formaldehyd-S-S'-divinylmercaptal (5) [2] in Toluol führt durch einen intra-intermolekularen Reaktionsverlauf zu löslichen Polymeren (6).



[2] H. Ringsdorf u. C. G. Overberger, J. Polymer Sci. 61, S. 11 (1962).

14

Fünfgliedrige Heterocyklen aus Hydrazomethan, aromatischen Aldehyden und Dipolarophilen

R. Grashey, München

Aus der Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit N,N'-Dimethylhydrazin gehen in hoher Ausbeute 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diarylhexahydro-1,2,4,5-tetrazine hervor, deren Reaktion mit Mehrfachbindungssystemen zahlreiche fünfgliedrige Heterocyklen zugänglich macht. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Hexahydrotetrazine zunächst eine Spaltung in zwei Molekeln C-Aryl-N,N'-dimethylazomethanimin erleiden, das sich dann mit dem Dipolarophil vereinigt. Allerdings ist dieser Reaktionsweg nicht zwingend. Verwendet man als Dipolarophil α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen oder Nitrile, so gelangt man in guter Ausbeute zu Pyrazolidin-Abkömmlingen. Unter den phenylkonjugierten Alkenen erwies sich Acenaphthylen als geeigneter Reaktionspartner.

Besonders ergiebig ist die Umsetzung der Hexahydrotetrazine mit den Abkömmlingen der Isocyan- und Isothiocyansäure

(Isocyanate, Senföle). Sie führt, wie aus Abbaueversuchen und spektralen Daten geschlossen wurde, normalerweise zu 1,3,4-Triazolidin-5-onen bzw. Triazolidin-5-thionen. Δ^3 -1,2,4-Triazoline sind durch Reaktion der Hexahydro-tetrazine mit Thiocyanaten, z. B. Benzylrhodanid, zugänglich. Besonders glatt verlaufen die Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff als Dipolarophil: 3,4-Dimethyl-2-aryl-1,3,4-thiadiazolidin-5-thione lassen sich in hoher Ausbeute isolieren.

Die Isolierung der Hexahydrotetrazine ist nicht unbedingt notwendig. Die beschriebenen Addukte lassen sich auch direkt durch Erwärmen der drei Komponenten (aromatischer Aldehyd, N,N'-Dimethylhydrazin und Dipolarophil) gewinnen. Da bei diesen Eintopfverfahren Nebenreaktionen meist stark an Bedeutung zunehmen, läßt die Ergiebigkeit der Umsetzungen allerdings häufig zu wünschen übrig.