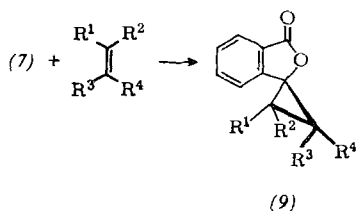


Wurde (1) in Gegenwart überschüssiger Alkene bestrahlt, so wurden Verbindungen erhalten, die nach Analyse und Molekulargewicht 1:1-Addukte aus (1) und den Olefinen sind und für die spektroskopisch und chemisch die Spirolacton-Struktur (9) sichergestellt ist. (Beispiele:  $R^1=R^3=H$ ,



$R^2=R^4=CH_3$ , Fp = 68–69 °C, 65-proz. Ausb.;  $R^1=R^3=H$ ,  $R^2 + R^4 = (CH_2)_4$ , Fp = 67–68 °C, 35-proz. Ausb.;  $R^1=R^2=R^3=H$ ,  $R^4 = CH=CH_2$ , Fp = 101–102 °C, 54-proz. Ausb.). Die normale Schönberg-Reaktion – die photochemische Umsetzung von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen mit Olefinen zu Dioxenen – wird bei (1) nicht beobachtet; sie müßte hier zu einem Benzocyclobutadien-Derivat führen.

Die bisherigen Ergebnisse bestätigen die obige Annahme, daß bei der Bestrahlung von (1) primär ein durch die Ringspannung begünstigter Übergang in das Bis-keten (6) stattfindet; dieses lagert sich bei Abwesenheit dienophiler Reagentien in das Carben (7) um, das durch seine Reaktion mit Olefinen nachgewiesen werden kann. [VB 966]

## Synthese von Pfropf- und Blockpolymeren

G. Greber, Freiburg/Brg.

GDCh-Ortsverband Krefeld, am 16. Dezember 1965

Durch Addition von Dialkylaluminiumhydriden an Makromoleküle mit seitenketten- oder endständigen C=C-Doppelbindungen und Zugabe von Übergangselement-halogeniden (z. B.  $TiCl_4$ ) entstehen makromolekulare Ziegler-Katalysatoren, welche die Pfropf- und Blockpolymerisation von Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen starten. Auf diesem Weg sind Pfropfpolymeren mit stereoregulierten Poly- $\alpha$ -olefin-Seitenästen zugänglich.

Bei der Addition von Organometallverbindungen des Lithiums ( $LiR$ ) und Magnesiums ( $MgRHal$ ) an die  $N\equiv C$ -Dreifachbindungen in Styrol/Acrylnitril-Copolymeren bilden sich Makromoleküle mit  $RN=CM$ -Bindungen ( $M = Li, MgHal$ ). Diese initiieren die anionische Pfropfpolymerisation von Acrylnitril (AN), Methylmethacrylat (MMA), 2-Vinylpyridin (2-VP) und 4-Vinylpyridin (4-VP).

Bei den Umsetzungen von Makromolekülen mit seitenketten-ständigen O=C-,  $N\equiv C$ - oder C=C-Bindungen mit Na erhält man makromolekulare Radikalanionen (z. B. hochpolymere Ketyle im Fall des Poly-p-vinylbenzophenons) oder Dianionen, die durch Elektronenübertragung vom Metall auf die Mehrfachbindungen zustandekommen. Sowohl die Radikalanionen als auch die Dianionen starten die anionische Pfropfpolymerisation von AN, MMA, 2-VP, 4-VP, Butadien und Styrol. Hierbei entstehen reine Pfropfpolymeren, die sowohl frei von „Rückgrat-Molekülen“ als auch von Homopolymeren der aufgefropften Monomeren sind.

Reine Pfropfpolymeren entstehen auch bei Verwendung makromolekularer metallorganischer Initiatoren, die z. B. bei der Metallierung von Poly-p-chlorstyrol oder p-Chlorstyrol/Styrol-Copolymeren mit stöchiometrischen Mengen Natrium-Naphthalin entstehen.

Da bei diesen Verfahren die anionischen Endgruppen der aufgewachsenen Seitenäste „lebend“ bleiben, kann man durch Zugabe eines zweiten und dritten Monomeren Pfropfpolymeren herstellen, deren Seitenäste aus Blockpolymeren aufgebaut sind. Bricht man dagegen die Ketten ab, z. B. durch Chlorsilane mit funktionellen Gruppen, dann werden in die Seitenäste reaktive Endgruppen eingeführt.

Schließlich werden Pfropf- und insbesondere Blockpolymere dadurch erhalten, daß fertige Makromoleküle mit siliciumständigen, sehr reaktiven Seiten- oder Endgruppen, z. B.  $Cl-Si-$ ,  $HO-Si-$ ,  $H-Si-$  oder  $CH_2=CH-S-$ , durch chemische Reaktionen verknüpft werden. Diese Methode eröffnet einen Weg zu Blockpolymeren, bei denen ein Block stereoreguliert aufgebaut ist. Makromoleküle mit siliciumfunktionellen Gruppen schlagen auch eine Brücke zu den anionischen Verfahren. So reagieren z. B. Makromoleküle mit p-Vinylphenyl-Si-Endgruppen mit Natrium überraschend leicht zu Radikalanionen, die die Blockpolymerisation von Vinylmonomeren auslösen.

[VB 972]

## Osmose, anomale Osmose und Molekulargewichtsbestimmung

A. J. Staverman, Leiden (Holland)

GDCh-Ortsverband Aachen, am 5. November 1965

Die Messung des osmotischen Drucks wird vielfach zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polymeren herangezogen. Dazu sollte man über Membranen verfügen, die streng semipermeabel, also absolut undurchlässig für das Gelöste sind. Solche Membranen lassen sich nur näherungsweise herstellen und sind dann auch für das Lösungsmittel schlecht durchlässig, erfordern also sehr lange Meßzeiten. In der Praxis benutzt man meist Membranen, die das Gelöste einigermaßen durchlassen, und extrapoliert den experimentellen osmotischen Druck  $\Pi_{exp}$ , also den Druck, bei dem der Volumstrom gerade verschwindet, auf  $t \rightarrow 0$ , also auf den Zeitpunkt, zu dem noch kein Gelöstes durchgeströmt war.

Der Verfasser hat gezeigt<sup>[1]</sup>, daß dieses Verfahren unzulässig ist, weil ein Molekül, das permeieren kann, einen unvollständigen Beitrag zum osmotischen Druck liefert, auch wenn es noch nicht durchgelassen worden ist. Man kann aber die Permeation des Gelösten bei der Molekulargewichtsbestimmung berücksichtigen, wenn man neben der Messung des osmotischen Drucks ein zweites Experiment ausführt, die Ultrafiltration, indem eine Lösung bei gleicher Konzentration  $c$  in beiden Zellen durch dieselbe Membran gepreßt und die Konzentrationsänderung gemessen wird. Es zeigt sich dabei, daß Lösungsmittel und Gelöstes nicht mit gleicher Geschwindigkeit durch die Membran strömen. Die Selektivität der Membran kann man durch einen Reflexionskoeffizienten  $\sigma$  ausdrücken, der aus der Konzentrationsänderung bei der Ultrafiltration bestimmt wird.

Nach der Theorie ist der gemessene osmotische Druck  $\Pi_{exp}$  numerisch gleich dem Produkt aus  $\sigma$  und dem theoretischen thermodynamischen osmotischen Druck  $\Pi_{th}$ , woraus sich das Molekulargewicht  $M$  unmittelbar berechnen läßt:  $M = \sigma \cdot RTc / \Pi_{exp}$ .

Die Theorie wurde an Membranen aus porösem Vycor-Glas (Corning Glass Works, Corning, N.Y.) mit wäßrigen Saccharose-Lösungen geprüft<sup>[2]</sup>. Das Ultrafiltrationsexperiment ergab  $\sigma \approx 0,2$ , der osmotische Druck betrug  $\Pi_{th}/5$  und das auf diesem Weg ermittelte Molekulargewicht der Saccharose stimmte innerhalb der Fehlergrenze mit dem theoretischen Wert überein;  $\sigma$  war konzentrationsunabhängig.

Wäßrige Lösungen von Polyäthylenglykolen zeigten ein ganz anderes Verhalten gegenüber denselben Glasmembranen: Die Polymere wurden von den Glasmembranen stark adsorbiert und die  $\sigma$ -Werte hingen sehr von der Konzentration ab; bei hohen Konzentrationen ( $c \approx 2$  g/l) ging  $\sigma$  gegen Eins (vollständige Reflexion), während bei niedrigen Konzentrationen ( $c < 1$  g/l)  $\sigma$  stark abfällt und sogar negative Werte annimmt. Diese Resultate sind in Einklang mit frühe-

[1] A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 48, 176 (1952).

[2] J. L. Talen, Dissertation, Universität Leiden, 1963.

ren Messungen von *Elias*<sup>[3]</sup>, der in denselben Systemen negative osmotische Drucke gefunden hat; d. h. das Lösungsmittel strömt entgegen dem Konzentrationsgefälle. Diese Erscheinung wird auch als anomale Osmose bezeichnet. Unsere Methode der Molekulargewichtsbestimmung dürfte somit auch noch bei anomaler Osmose angewendet werden.

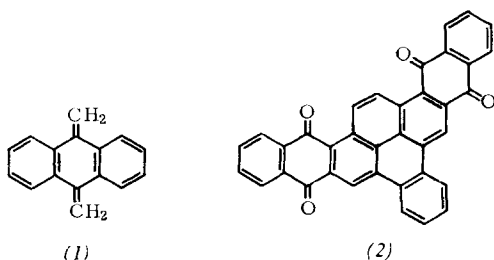
[3] H. G. Elias, Z. physik. Chem. N.F. 28, 301 (1961).

bar sein. Eine theoretische Erklärung der starken Konzentrationsabhängigkeit von  $\sigma$  wurde auf der Basis konzentrationsunabhängiger Reibungskoeffizienten und starker selektiver Adsorption des Gelösten an der Membran (was tatsächlich beobachtet wurde) gegeben<sup>[4]</sup>. [VB 964]

[4] A. J. Staverman, D. J. F. Pals u. C. A. Kruissink, Trans. Faraday Soc., im Druck.

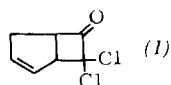
## RUNDSCHAU

**Diels-Alder-Reaktionen von 9,10-Anthrachinodimethan (1)** untersuchten I. T. Millar und K. E. Richards. (1) bildet Addukte mit 2 Mol Dienophil, während andere p-Chinodimethane nur 1 Mol Dienophil aufnehmen. (1) wird aus *cis*- oder *trans*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol durch Dehydratisierung in Gegenwart überschüssigen Dienophils freigesetzt, wobei sich anschließend das Diaddukt bildet. In Nitrobenzol tritt Aromatisierung ein. Acetylendicarbonsäuredimethylester



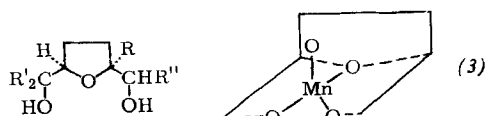
liefert mit (1) Benzo[e]pyren-2,3,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester, Fp = 321 °C, 23 % Ausbeute (in siedendem Nitrobenzol). In siedendem Acetanhydrid reagiert (1) mit Maleinsäureanhydrid zu 1,2,3,6,7,8,8a,12b-Octahydrobenzo[e]pyren-2,3:6,7-dicarbonsäureanhydrid, Fp = 230 °C, 60 %. Aus (1) und 1,4-Naphthochinon in siedendem Nitrobenzol erhält man das Dichinon (2), Fp = 360 °C, 46 %. / Chem. Commun. (London) 1965, 369 / -Ma. [Rd 384]

**Eine neue Tropolon-Synthese mit Dichlorketen** beschreiben D. R. Brandt, K. R. Fountain, E. J. Gaughan, D. A. Reich und H. C. Stevens. Dichlorketen wird bei niedriger Temperatur durch Dehydrochlorierung von Dichloracetylchlorid mit Triäthylamin hergestellt und in situ mit Cyclopentadien zum 1:1-Addukt mit 70–75 % Ausbeute umgesetzt. Dieses hat wahrscheinlich die bicyclische Struktur (1). Hydrolyse von (1) mit wässrigem K-Acetat in Essigsäure liefert Tropolon,



das als Cu-Komplex isoliert werden kann (Fp = 320 °C, Ausbeute 52 %). Aus diesem wird Tropolon mit H<sub>2</sub>S in CHCl<sub>3</sub> freigesetzt. / 150. Meeting Amer. chem. Soc. 1965, 62S / Ma. [Rd 383]

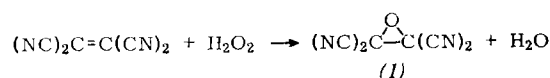
**cis-2,5-Bis-hydroxymethyltetrahydrofurane durch Permanganatoxidation von 1,5-Dienen** erhielten E. Klein und W. Rojahn in guten Ausbeuten. Geranylacetat liefert das Tetrahydrofuranderivat (1) ausschließlich in der erythro-Form (70 %



(1) R=R' = -CH<sub>3</sub>; R'' = -CH<sub>2</sub>OAc; Fp = 107–108 °C.  
(2) R=R'=R'' = -H; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,944, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4446.

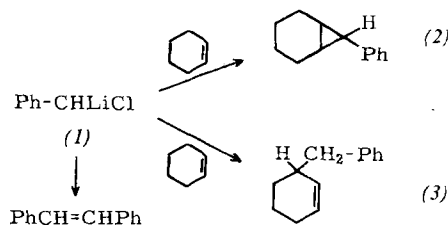
Ausbeute), Nerylacetat dagegen ausschließlich in der threo-Form (68 % Ausbeute). Aus 1,5-Hexadien erhält man (2) in 20 % Ausbeute. Die strenge Stereospezifität wurde von den Autoren und von G. Wilke mit der Annahme erklärt, daß gleichzeitig cyclisiert und oxidiert wird. Im MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion hat Mangan die Koordinationszahl 4 und die formale Wertigkeit +7. Dem Mangan-Atom werden sehr viele Elektronen entzogen, so daß seine Elektronenaffinität sehr hoch sein sollte. Als Zwischenstufe der Oxidation wird der Komplex (3) vorgeschlagen. / Tetrahedron 21, 2353 (1965) / -Bu. [Rd 445]

**Über die Synthese von Tetracyanoxiran (1)** berichten W. J. Linn, O. W. Webster und R. E. Benson. Es wird durch Zutropfen einer 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zu einer gekühlten Lösung von Tetracyanäthylen in Acetonitril mit 65–70 % Ausbeute erhalten. Oxidation des Tetracyanäthylenanion-Radikals mit saurem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Wasser liefert gleichfalls (1) (58 %). Die Verbindung, Fp = 177–178 °C, bildet Nadeln, ist an der Luft beständig und wird von Wasser langsam zersetzt.



Jodid- und Bromid-Ionen greifen (1) an einer Nitrilgruppe unter Bildung von Halogencyan und Tricyanvinylalkoholat an. Pyridinderivate und Dialkylsulfide spalten den Ring unter Bildung von stabilen Dicyanmethylen und Carbonylcyanid. Unter Verwendung von Di-n-butylsulfid konnte Carbonylcyanid mit 86–91 % Ausbeute erhalten werden. / J. Amer. chem. Soc. 87, 3651 (1965) / -Ma. [Rd 381]

**Die Reaktion von Benzalchlorid mit Lithium und Cyclohexen** in THF bei 5 bis 10 °C untersuchten J. V. Swisher, P. Mavrikos und A. Cheng. Das Destillat enthielt nach gaschromatographischer Analyse neben 26 % Bibenzyl, 11 % Stilben und 8 % Benzylchlorid noch 20 % 7-Phenylnorcaran (2) (zwei Isomere) und 6 % 3-Benzylcyclohexen (3). Vermutlich entsteht zunächst das Carbenoid  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -lithiumtoluol (1), das direkt oder über freies Phenylcarben durch Addition an die Doppelbindung oder Einschiebung in eine Allyl-C-H-Bindung des Cyclohexens die Produkte (2) und (3) liefert. (1) kann auch als Vorstufe des Stilbens angenommen werden.



(1) lieferte ferner durch Ummetallierung Benzylchlorid, das wahrscheinlich für die Bildung von Bibenzyl verantwortlich ist. Die ähnliche Produktzusammensetzung der Reaktion von Benzylchlorid mit Butyllithium weist auf eine gemeinsame Zwischenstufe (1) hin. / J. org. Chemistry 30, 1675 (1965) / -Eb. [Rd 424]