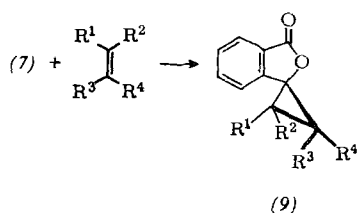


Wurde (1) in Gegenwart überschüssiger Alkene bestrahlt, so wurden Verbindungen erhalten, die nach Analyse und Molekulargewicht 1:1-Addukte aus (1) und den Olefinen sind und für die spektroskopisch und chemisch die Spirolacton-Struktur (9) sichergestellt ist. (Beispiele: $R^1=R^3=H$,



$R^2=R^4=CH_3$, 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 α -Olefinen starten. Auf diesem Weg sind Pfropfpolymeren mit stereoregulierten Poly- α -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 Π_{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^[1], 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 σ ausdrücken, der aus der Konzentrationsänderung bei der Ultrafiltration bestimmt wird.

Nach der Theorie ist der gemessene osmotische Druck Π_{exp} numerisch gleich dem Produkt aus σ und dem theoretischen thermodynamischen osmotischen Druck Π_{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^[2]. 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; σ war konzentrationsunabhängig.

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