

polymerisation eines der beiden Monomeren (M_1) reversibel ist, wurde folgende Copolymerisationsgleichung abgeleitet:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + (r_1[M_1]/[M_2]) - (r_1K/[M_2])(1-x_1)}{1 + (r_2[M_2]/[M_1])}$$

Dabei ist K die Gleichgewichtskonstante zwischen Polymerisation und Depolymerisation und x_1 der Bruchteil der aktiven Ketten des Monomeren M_1 , der die Sequenzlänge 1 hat. Für x_1 gilt folgende Beziehung:

$$1-x_1 = \frac{r_1([M_1] + K) + [M_2]}{2r_1K} - \left[\left(\frac{r_1([M_1] + K) + [M_2]}{2r_1K} \right)^2 - \frac{[M_1]}{K} \right]^{1/2}$$

Die beiden Gleichungen enthalten drei Parameter, von denen nur zwei, nämlich die beiden r -Werte, frei verfügbar sind, der dritte (K) wird durch Gleichgewichtsmessungen festgelegt, die unabhängig vom Copolymerisationssystem durchzuführen sind.

Als Monomeres, dessen Polymerisation einem Gleichgewicht unterliegt, diente α -Methylstyrol. Die Konstanten K für verschiedene Polymerisationstemperaturen (0–100 °C) wurden aus der Literatur [11] entnommen. Co-monomere waren Methacrylsäuremethylester und Acrylnitril; die Polymerisationen wurden radikalisch bei Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt. Die neuen Gleichungen sind zur Beschreibung der Copolymerisation geeignet. Die Temperaturabhängigkeit der r -Werte läßt sich durch Arrheniusgeraden darstellen, wie dies von der Theorie gefordert wird.

[10] L. Küchler: Polymerisationskinetik. Springer, Berlin - Göttingen-Heidelberg 1951, S. 162.

[11] H. W. McCormick, J. Polymer. Sci. 25, 488 (1957).

Herstellung von „Sternpolymeren“ auf anionischem Wege

J.-G. Zilliox, D. Decker und P. Rempp, Straßburg (Frankreich)

Die Abwesenheit von spontanen Abbruchreaktionen bei anionischen Polymerisationen kann zu verschiedenartigen Synthesen dienen. Zur Herstellung von sternförmigen Polystyrolmolekülen kann man „lebendes“ Polystyrol mit einem polyfunktionellen Desaktivator, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Tribromesitylen oder Tetrachlormethylsiloxan, reagieren lassen [12]. Die Desaktivierung verläuft jedoch nicht immer quantitativ, und außerdem können sterische Hinderungen eintreten. Im besten Falle ist die Zahl der miteinander verknüpften Polystyrolketten gleich der Funktionalität des Desaktivators.

Eine andere Methode zur Herstellung von Sternmolekülen wurde in unserem Laboratorium entwickelt: Divinylbenzol wird mit monofunktionellem „lebendem“ Polystyrol versetzt und block-copolymerisiert. Man weiß, daß die Polymerisation von Divinylbenzol zu einem vernetzten, unlöslichen Polymerisat führt. In unserem Falle aber bleibt das Polymerisat vollständig löslich, vorausgesetzt, daß die Menge des bifunktionellen Monomeren 30% der gesamten Substanzmenge nicht überschreitet. Die solvatisierten Polystyrolzweige sind für die Löslichkeit des an sich unlöslichen vernetzten Kerns verantwortlich.

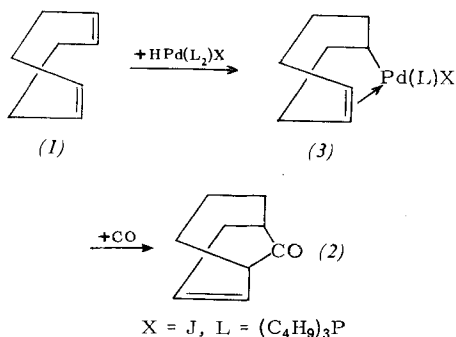
Der Verzweigungsgrad hängt von den experimentellen Bedingungen ab und kann hohe Werte erreichen. Die polymeren Produkte lassen sich durch Fällung fraktionieren. Die aufeinanderfolgenden Fraktionen bestehen aus Sternpolymeren, deren Verzweigungsgrade regelmäßig abnehmen. [VB 977]

[12] Siehe z. B. S. P. Siao Yen, Makromolekulare Chem. 81, 152 (1965).

RUNDSCHAU

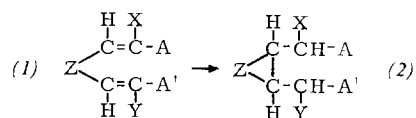
Lithium-hydrido-tris-tert.-butoxyaluminat ist ein selektives Reduktionsmittel für die Überführung von Phenylestern in Aldehyde unter milden Bedingungen. Dies konnten P. M. Weissman und H. C. Brown an Phenylestern aliphatischer Carbonsäuren zeigen. Die Ausbeuten betragen etwa 70%. Für aromatische und α,β -ungesättigte Säuren sowie Cyclopropancarbonsäuren ist diese Methode nicht geeignet, Beispiele: Hexansäure-phenylester \rightarrow Hexanal; Cyclohexancarbonsäure-phenylester \rightarrow Cyclohexancarbaldehyd / J. org. Chemistry 31, 283 (1966) / -Bu. [Rd 462]

Die transanulare Addition von Kohlenmonoxid an Cycloocta-1,5-dien (1) beobachteten S. Brewis und P. R. Hughes. Reaktion von (1) mit CO in Tetrahydrofuran bei 150 °C und 1000 atm in Gegenwart von 1% eines palladiumhaltigen Katalysators gab in 40–50% Ausbeute Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-on

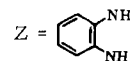


(2), daneben 45–50% Cycloocta-1,3-dien. (2) entsteht vermutlich über das Addukt (3). / Chem. Commun. 1966, 6 / -Ma. [Rd 455]

Die intramolekulare elektrolytische reduktive Kupplung aktivierter Olefine zu cyclischen Verbindungen ist nach J. D. Anderson und M. M. Baizer ein neuer Weg zu deren Synthese. Beispielsweise liefert die Elektrolyse von 40 g Deca-2,8-dien-1,10-disäure-diäthylester (1a) in Acetonitril, Tetramethylammonium-p-toluolsulfonat und Wasser bei 2 A und -1,91 bis -1,96 V Kathodenspannung 13,4 g trans- und 5,3 g cis-Cyclohexan-1,2-bis-essigsäureäthylester (2a). Aus 40 g des



(a): A = A' = COOC₂H₅, X = Y = H, Z = (CH₂)₄
 (b): A = A' = X = Y = COOC₂H₅,

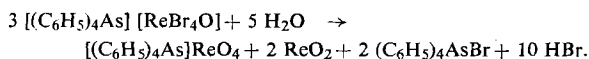


Tetraäthylesters von o-Bis-(β -dicarboxyvinylamino)-benzol (1b) ließen sich analog 34,4 g des Tetraäthylesters von 2,3-Bis-(dicarboxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolizin (2b) gewinnen. An der Kupplungsreaktion sind wahrscheinlich keine Radikalzwischenstufen beteiligt. (A und A': elektronenentziehende Gruppen; X und Y: elektronenentziehende Gruppen oder H.) / Tetrahedron Letters 1966, 511 / -Ma. [Rd 452]

Eine neue Isocyanat-Synthese unter milden Bedingungen aus primären Aminen, Kohlenmonoxid und PdCl₂ gelang E. W. Stern und M. L. Spector. Das PdCl₂ wird dabei zum Metall reduziert. Aus Anilin entsteht z.B. Phenylisocyanat in 68-

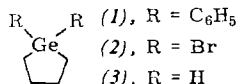
proz. Ausbeute, aus n-Butylamin n-Butylisocyanat (49%). Vermutlich treten sowohl Amin als auch Kohlenoxid mit der Palladiumverbindung zu einen Komplex zusammen, dessen Zerfall dann die beobachteten Produkte liefert. / J. org. Chemistry 31, 596 (1966) / -Bu. [Rd 486]

Oxotetrahalogenorhenate(V) stellten F. A. Cotton und S. J. Lippard her. Bei der Reduktion von Kaliumperhenat mit Zink in Gegenwart überschüssiger Säure erhält man eine neue Klasse von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $L(\text{ReX}_4\text{O})$; $L = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , J . Wahrscheinlich liegt ein einkerniges, quadratisch-pyramidales $(\text{ReX}_4\text{O})^-$ -Ion mit intensiver π -Bindung zwischen Sauerstoff und Rhenium vor. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{ReBr}_4\text{O}]$ (1) bildet rote Prismen, die in Aceton, Äthanol, Acetonitril, Chloroform und Tetrahydrofuran löslich, in Diäthyläther und Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. (1) bildet mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ in Acetonitril die Verbindung $\text{ReBr}_3((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{O}$, mit HCl in Aceton $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{ReCl}_4\text{O}]$, mit wäßriger HBr in der Hitze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{ReBr}_6]$, mit Sulfoxiden in Acetonitril $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{ReO}_4]$. Mit Wasser bildet sich die gleiche Verbindung:

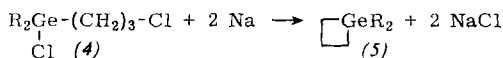


Die Verbindung (1) ist diamagnetisch. Aus dem IR-Spektrum wird auf eine reversible Addition von Acetonitril geschlossen, wobei sich $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{ReBr}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})]$ bildet. / Inorg. Chem. 5, 9 (1966) / -Sch. [Rd 474]

Germacyclopentan und -butan stellten P. Mazerolles, J. Dubac und M. Lesbrie her. Die Umsetzung von Diphenyldibromgerman mit Grignardverbindungen des 1,4-Dibrombutans in Benzol zu (1) (70% Ausbeute), anschließende Spaltung mit

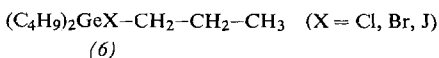


Brom zu (2) (80%), sowie Reduktion mit LiAlH_4 ergibt Germacyclopentan (3) (90%), eine Flüssigkeit vom $\text{Kp} = 91-92^\circ\text{C}$. Ihre Chlorierung mit Sulfurylchlorid liefert in 90-proz. Ausbeute 1,1-Dichlorgermacyclopentan, $\text{Kp} = 94^\circ\text{C}/64$ Torr; mit HgCl_2 erhält man in 77-proz. Ausbeute 1-Chlorgermacyclopentan, $\text{Kp} = 154^\circ\text{C}/745$ Torr. - Die Synthese der Cyclobutanderivate (5) gelingt durch Umsetzung der Germaniumchlorverbindungen (4) mit Natrium in siedendem Xylol.



[(5a), $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, Ausb. 75%, $\text{Kp} = 111-112^\circ\text{C}/18$ Torr; (5b), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, Ausb. 35%, $\text{Kp} = 77-78^\circ\text{C}/80$ Torr]

Die Ringöffnung von (5a) mit HX zu (6) verläuft quantitativ.

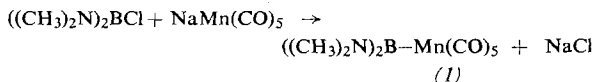


Mit Schwefel entsteht aus (5a) in einer Ausbeute von 84% 2,2-Dibutyl-1,2-thiagermacyclopentan, $\text{Kp} = 130^\circ\text{C}/4$ Torr. / J. organomet. Chemistry 5, 35 (1966) / -Sch. [Rd 475]

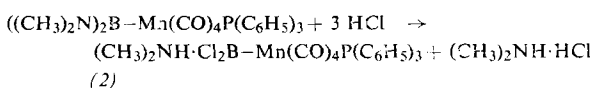
Thiole lassen sich selektiv und irreversibel mit Poly[N-vinylphenyl-maleinimid] aus wäßrigen Lösungen entfernen. E. G. Richards, D. L. Snow und C. W. F. McClare schlagen vor, das Polymer als Säulenfüllung zu verwenden oder es portionsweise in die Lösungen einzutragen, um Thiole und SH-Proteine aus biochemischen Ansätzen zu entfernen. Das Polymer ist leicht aus Polyaminostyrol und Maleinsäureanhydrid herzustellen. Das hellbraune Pulver hat als Säulenfüllung bei

$\text{pH} = 7$ eine Kapazität von ca. 1,3 mMol SH pro ml Säulenvolumen, gemessen mit 2-Mercaptoäthanol. Nucleotide und tRNS werden nicht gebunden, Proteine entsprechend ihrem Gehalt an SH-Gruppen. / Biochemistry 5, 485 (1966) / -Hö. [Rd 472]

Bis(dimethylamino)bor-manganpentacarbonyl (1) erhielten H. Nöth und G. Schmid durch Umsetzung von Natrium-manganpentacarbonyl mit Bis(dimethylamino)borchlorid in Tetrahydrofuran (Ausbeute 75%).

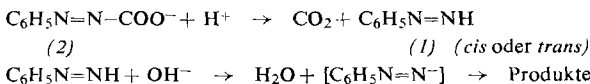


(1) kristallisiert in orangeroten Prismen, die sich, frisch bereitet, unter Schmelzen ab 60°C zersetzen. Mit Triphenylphosphin kann ein Mol Kohlenoxid abgespalten werden. Bis(dimethylamino)bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin (2) entsteht dabei in 80-proz. Ausbeute als gelbe Kristalle vom $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$. Weitere Reaktionen von (1) sind die Spaltung der Bor-Mangan-Bindung mit Br_2 , H_2 und HCl sowie die Hydrolyse. (2) wird im Gegensatz zu (1) von



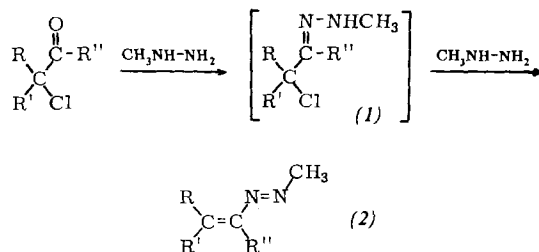
HCl nicht an der Bor-Mangan-, sondern an der Bor-Stickstoff-Bindung gespalten. / J. organomet. Chemistry 5, 109 (1966) / -Sch. [Rd 478]

Die Bildung von Phenylidiimid (1), das bisher als hypothetische Zwischenstufe u.a. bei der Oxidation von Phenylhydrazin und der Decarboxylierung von Phenylazoameisensäure angenommen wurde, konnten E. M. Kosower und Pih-kuei C. Huang in Lösung nachweisen. Beim Mischen einer entgasten Lösung des Phenylazoameisensäure-Anions (2) mit



Phosphatpuffer, $\text{pH} = 7,10$, tritt ein neues Absorptionsspektrum mit den Maxima 2140, 2700 und 4000 \AA auf, das (1) zuzuordnen ist. Die Halbwertszeit von (1) bei $\text{pH} = 7,3$ beträgt 80000 sec; bei $\text{pH} = 13,7$ wird (1) in 100 sec völlig zerstört, wobei als Hauptprodukte Benzol, Azobenzol und Hydrazobenzol entstehen. / J. Amer. chem. Soc. 87, 4645 (1965) / -Ma. [Rd 454]

Die Synthese α,β -ungesättigter aliphatischer Azoverbindungen, die bisher unbekannt waren, gelang B. T. Gillis und J. D. Hazarty. Die Reaktion von α -Chloraldehyden und α -Chlorketonen mit zwei Äquivalenten Methylhydrazin, mit oder ohne Lösungsmittel, liefert über das Hydrazon (1) durch 1,4-Dehydrochlorierung α,β -ungesättigte Methylazoverbindungen (2). Sie zeigen charakteristische Absorptionsspektren.



Beispiele: 2-(Methylazo)-propen, $\text{Kp} = 61-64^\circ\text{C}$, gelbe Flüssigkeit, 31% Ausbeute; 1-(Methylazo)-cyclohexen, $\text{Kp} = 101-105^\circ\text{C}/80$ Torr, gelb, 61%; 1-(Methylazo)-isobuten, $\text{Kp} = 75-80^\circ\text{C}/200$ Torr, gelb, 35%. / J. Amer. chem. Soc. 87, 4576 (1965) / -Ma. [Rd 451]