

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:

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

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.

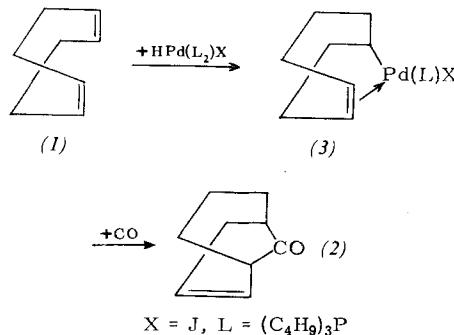
[10] L. Kückler: Polymerisationskinetik. Springer, Berlin - Göttingen-Heidelberg 1951, S. 162.

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

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 aliphatischen 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; Cyclohexan-carbonsäure-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]

Herstellung von „Sternpolymeren“ auf anionischem Wege

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

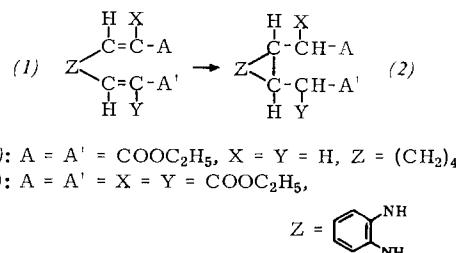
Die Abwesenheit von spontanen Abbruchreaktionen bei anionischen Polymerisationen kann zu verschiedenartigen Synthesen dienen. Zur Herstellung von sternförmigen Polystyrolmolekülen kann man „lebendes“ Polystyrol mit einem polyfunktionalen Desaktivator, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Tribrommesitylen oder 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 bifunktionalen 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. [VR 977]

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

Die intramolekulare elektrolytische reduktive Kupplung aktivierte 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



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

Eine neue Isocyanate-Synthese unter milden Bedingungen aus primären Aminen, Kohlenmonoxid und $PdCl_2$ gelang E. W. Stern und M. L. Spector. Das $PdCl_2$ wird dabei zum Metall reduziert. Aus Anilin entsteht z.B. Phenylisocyanat in 68-