

bei Inhibierungsversuchen eine Unterscheidung zwischen der Reaktion an der Radikalfunktion des Moleküls und an den Nitrogruppen unmöglich machen. Beispielsweise wird die radikalische Polymerisation von Styrol in der Induktionsperiode durch (2) [im Gegensatz zu (1)] bis zum Verbrauch sämtlicher Hydrazylradikale vollständig inhibiert. Die anschließende Polymerisation wird durch (2) nicht mehr beeinflusst, während (1) oder andere Polynitroverbindungen die Polymerisation nach der Induktion stark verzögern.

[*] Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Ing. G. Peschka
Deutsches Kunststoff-Institut
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

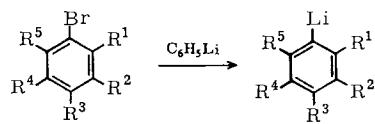
Stabile Nitroaryllithium-Verbindungen

Von P. Buck (Vortr.) und G. Köbrich^[*]

Der Halogen-Metall-Austausch an Nitrobromaromaten verläuft nur bei tiefen Temperaturen (ca. -100 °C) und in THF optimal. Höhere Temperaturen und weniger polare Lösungsmittel begünstigen die Oxidation der eingesetzten Lithium-Verbindung durch die Nitrogruppe. Wegen der ausschließlich induktiven Begünstigung des Halogen-Metall-Austauschs durch die Nitrogruppe werden die besten Ausbeuten an Nitroaryllithium-Verbindungen mit *ortho*-substituierten Nitrobromaromaten erzielt, z. B. 97 % *o*-Nitrophenyllithium aus *o*-Nitrobrombenzol und Phenyllithium, 92 % 2-Methyl-6-nitrophenyllithium aus 2-Brom-3-nitrotoluol.

Bei einer zur Nitrogruppe *m*- oder *p*-ständigen Anordnung des Broms nimmt der Halogen-Metall-Austausch zugunsten der Redox-Reaktion erheblich ab. Im Reaktionsprodukt von *p*-Nitrobrombenzol ist durch Carboxylieren keine Lithium-verbindung nachweisbar.

Bei Di- und Trinitroaromaten tritt als weitere Konkurrenzreaktion die Addition an den aromatischen Ring hinzu, doch kann aus 2,4-Dinitrobrombenzol immerhin bis zu 25 % 2,4-Dinitrobenzoësäure (nach der Carboxylierung) und aus Pikrylbromid maximal 9 % 2,4,6-Trinitrobenzoësäure erhalten werden. Behindert man die koplanare Einstellung der Nitrogruppen untereinander und zum Ring, so kommt der Halogen-Metall-Austausch wieder stärker zum Zuge (s. Tabelle, die Ausbeuten der entstehenden Carbonsäuren).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. (%)
(1)	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃	H	63–77
(2)	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	H	82–85
(3)	H	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	41
(4)	NO ₂	H	H	H	NO ₂	61–67
(5)	NO ₂	Br	H	Br	NO ₂	63
(6)	NO ₂	Br	NO ₂	Br	NO ₂	80–85

Aus (6) entsteht mit überschüssigem Phenyllithium 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trilithiumbenzol neben 2,4,6-Trinitro-3,5-dilithiumbiphenyl.

Nitroaryllithiumverbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen stabil. Sie dimerisieren beim Erwärmen und können nach der Oxidation mit Chlorameisensäure-methylester in guten Ausbeuten in 2,2'-Dinitrobiphenylderivate übergeführt werden. Verknüpfungsstelle ist das ehemals metalltragende Kohlenstoffatom.

[*] Dipl.-Chem. P. Buck und Doz. Dr. G. Köbrich
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

Zur Strukturanalyse von Polymeren in Lösung

Von H.-J. Cantow^[*]

Es wurden Kolonnen – davon eine im Mikromästab arbeitende – entwickelt, die eine kontinuierliche Fraktionierung von Polymeren unter Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden ermöglichen. Die Änderung der Lösungsmittelgüte mit der Zeit wird dabei – von einem kritischen Lösungsmittel ausgehend – durch Temperaturprogrammierung erreicht. Die Polymerkonzentration im Eluat wird refraktometrisch registriert^[1]. Die Kolonnen können mit einer kontinuierlich registrierenden Apparatur zur Messung des molekularen Streulichtes kombiniert werden mit dem Ziel, synchron mit dem Trennprozeß die Molekulargewichtsverteilungskurve aufzuzeichnen. Im pseudoidealen Lösungsmittel kann das Molekulargewicht mit einer speziellen optisch-elektronischen Anordnung auch dann direkt bestimmt werden, wenn das Streulicht durch intrapartikuläre Interferenzen geschwächt ist^[1].

Bei Copolymeren kann z. B. die Massenkonzentration refraktometrisch, die chemische Zusammensetzung des Systems UV-spektroskopisch gemessen werden. Gelpermeationschromatographische Untersuchungen^[2] wurden an Blockcopolymeren vom Typ A–B–A und den korrespondierenden Homopolymeren (System Styrol-Butadien) ausgeführt.

Die Bedeutung der Trübungtitration bei der Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung und der chemischen Heterogenität von Polymeren wird diskutiert. Die Lösetitration^[3] ist dabei der konventionellen Fällungtitration überlegen, weil zeitabhängige Verzögerungseffekte praktisch eliminiert werden.

Erste Versuche zur Ermittlung von Trübungskurven im Temperaturgradienten unter Verwendung eines kritischen Lösungsmittels ergaben, daß sich das Verfahren bei guter Trennleistung als Schnellmethode eignet^[4]. Der sich dabei rasch einstellende Trübungsgredient hängt mit der Molekulargewichtsverteilung zusammen.

Die Sequenzlängenverteilung in Copolymeren, insbesondere im System Methacrylsäure-methylester-Methacrylsäure, wurde mittels hochauflösender Kernresonanzspektroskopie untersucht. Kombinierte Untersuchungen an durch Copolymerisation hergestellten und an durch partielle Verseifung von Polymethacrylsäure-methylestern erhaltenen Polymeren erleichtern die Interpretation der Spektren, in denen sich die zu „chemischen“ und die zu „konfigurativen“ Sequenzen gehörenden Resonanzen überlagern^[5].

Schließlich wurde die Unverträglichkeit von Polymeren untersucht, und zwar durch Messung der molekularen Lichtstreuung von ternären Polymer-Polymer-Lösungsmittel-Systemen sowie durch Messung des ersten Trübungspunkts solcher Systeme. Wählt man für das eine Polymere und das Lösungsmittel isorefraktive Komponenten, so gibt der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes des anderen Polymeren ein Maß für die Unverträglichkeit beider Polymeren. Die Abhängigkeit des Θ-Punktes vom Molekulargewicht des mit dem Lösungsmittel isorefraktiven Polymeren wird diskutiert, außerdem dessen Temperaturabhängigkeit. Die Messungen des Trübungspunktes erlauben Voraussagen über die Verträglichkeitsgrenzen – im untersuchten Fall von Polystyrol und Polymethylmethacrylat – auch im festen Zustand^[6].

[*] Prof. Dr. H.-J. Cantow
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg i.Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] H.-J. Cantow, E. Siefert u. R. Kuhn, Chem.-Ing.-Techn. 10, 1032 (1966).

[2] H.-J. Cantow u. C. Stojanov, noch unveröffentlicht.

[3] H.-J. Cantow, Angew. Chem. 76, 350 (1964); H. Giesekus in M. Cantow: Polymer Fractionation. Academic Press, New York 1966.

[4] H.-J. Cantow, noch unveröffentlicht.

[5] E. Klesper, W. Gronski u. H.-J. Cantow, noch unveröffentlicht.

[6] R. Kuhn, H.-J. Cantow u. W. Burchard, Makromolekulare Chem., im Druck.