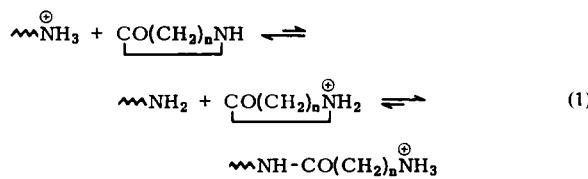


Kationische Polymerisation von Lactamen

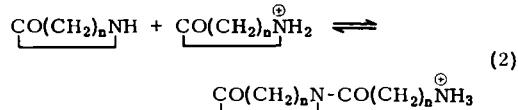
Von M. Rothe^[*]

Für die Polymerisation von Lactamen mit Brønstedt-Säuren (Protonsäuren, Ammoniumsalzen, H₂O) und Lewis-Säuren^[1, 2] lässt sich ein gleichartiger Mechanismus angeben, bei dem das aktive Kettenende immer ein Ammoniumion^[3] ist. Kettenwachstum kann nach Protonenaustausch mit Lactam eintreten, wobei das gebildete Lactam-Kation die nunmehr freie Aminogruppe acyliert.



Unterschiede im Polymerisationsablauf bei den einzelnen Initiatoren lassen sich auf den Mechanismus der entsprechenden Startreaktion zurückführen, sowie auf Nebenreaktionen durch die dabei gebildeten verschiedenen Endgruppen [(a) Carboxyl-, (b) N-Acylactam-, (c) Amidin gruppen^[4]], die auf anderem Wege zum Kettenwachstum beitragen (a,b) oder zum Kettenabbruch führen können (c). Von Bedeutung sind außerdem Ringgröße und Substitution des Lactams: 5- und 6-gliedrige Lactame geben nur kurzketige Oligomere; N-Methylcaprolactam reagiert nicht, vielmehr bildet N-Methylaminocapronsäure mit kationischen Initiatoren quantitativ das Lactam; 8- und höhergliedrige Lactame geben im Gegensatz zu Caprolactam fast quantitativ Polymere, da kein Abbruch unter Amidinbildung mehr stattfindet, der zu mittelgroßen Ringen führen müßte.

Die Polymerisation mit Protonsäuren (Halogenwasserstoffe, verschiedene Phosphor- und Sulfosäuren, Pikrinsäure, CF₃COOH) verläuft unter Acylierung des Lactams durch das betreffende Lactam-Salz zum N-(ω -Aminoacyl)lactam-Salz.



Dieses und die nächsthöheren Oligomeren wurden – wie früher^[1] bei Caprolactam – nunmehr bei den übrigen Lactamen IR-spektroskopisch und elektrophoretisch mit Hilfe der Hydroxamsäurereaktion nachgewiesen. Modellreaktionen an Oligomeren bestätigen den angegebenen Mechanismus. Daneben reagieren Acyllactam- mit Ammoniumgruppen unter Lactamabspaltung^[5] (Kettenwachstum am C-terminalen Ende). Dafür spricht die titrimetrisch und IR-spektroskopisch bestimmte Abnahme des Acyllactamgehalts der Polymeren während der Polymerisation.

Die Amidinbildung wurde chromatographisch im leichter zu untersuchenden Oligomerenbereich bei H₂N(CH₂)₅CO-[NH(CH₂)₅CO]₂-NHCH₂C₆H₅·HCl nachgewiesen, das oberhalb 190 °C unter Wasserabspaltung an der endständigen NH₂-Gruppe teilweise cyclisiert.

Lewis-Säuren (BF₃, P₂O₅) geben mit Lactamen Addukte, die auf die Monomeren nach Gl. (2) acylierend wirken. Polymerisation tritt aber nur in Gegenwart von Cokatalysatoren (H₂O) ein, wobei das gebildete H[BF₃OH] als Protonsäure wirkt.

[Makromolekulares Kolloquium, ETH Zürich,
am 14. Dezember 1967] [VB 117]

[*] Prof. Dr. M. Rothe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

- [1] M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger u. I. Schopov, Makromolekulare Chem. 54, 183 (1962); M. Rothe, H. Boenisch u. D. Essig, ibid. 91, 24 (1966).
- [2] M. Rothe, D. Essig, G. Gabra u. J. Mazanek, unveröffentlicht.
- [3] F. Wiloth, Makromolekulare Chem. 27, 37 (1958); D. Heikens, P. H. Hermans u. G. M. van der Want, J. Polymer Sci. 44, 437 (1960).
- [4] P. Schlack, Vortrag, Berlin 1965.
- [5] Vgl. S. Doubravszky u. F. Geleji, Makromolekulare Chem. 105, 261 (1967).

Quantenchemische Vorhersage der Existenz und der Eigenschaften des unbekannten BeH₂-Moleküls

Von W. Kutzelnigg (Vortr.) und R. Ahlrichs^[*]

Quantitative Vorhersagen der Eigenschaften unbekannter Moleküle durch „ab-initio-Rechnungen“ scheiterten bisher an der außerordentlichen Kompliziertheit der zu lösenden quantenmechanischen Gleichungen (unter ab-initio-Rechnungen versteht man solche, bei denen nur die Art der Kerne und die Zahl der Elektronen sowie allgemeine Naturkonstanten eingegeben werden, wobei sich z.B. die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls aus der Rechnung ergibt). Fast alle ab-initio-Rechnungen basieren auf dem „Modell der unabhängigen Teilchen“. Dieses bedeutet anschaulich, daß man jedem Elektron genau ein Orbital (eine Einelektronenwellenfunktion) zuordnet und daß man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen berechnet als die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ladungswolken, die den Orbitalen entsprechen. Da aber die Elektronen tatsächlich nicht verschmierte Ladungsverteilungen sind, sondern nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung sämtlicher Elektronen einen physikalischen Sinn hat, kann diese Beschreibung, bei der man die „Elektronenkorrelation“ vernachlässigt, nicht ganz korrekt sein. Erstaunlicherweise erlaubt sie aber, bestimmte Eigenschaften (z.B. Dipolmomente, Gleichgewichtsabstände und Winkel, Kraftkonstanten) recht gut zu erfassen. Völlig unzureichend ist das Modell der unabhängigen Teilchen jedoch für die Berechnung von Bindungsenergien und Elektronen-anregungsenergien.

Ein von uns entwickeltes Verfahren^[1] zur Erfassung des Hauptanteils der Elektronenkorrelation, der „Elektronenpaarkorrelation“, ermöglicht jetzt auch eine ab-initio-Rechnung von Bindungsenergien. Das Verfahren wurde mit Erfolg auf einige bekannte kleine Moleküle und anschließend auf das unbekannte BeH₂-Molekül angewendet.

Das BeH₂-Moleköl ist im Grundzustand linear und symmetrisch. Der Be-H-Gleichgewichtsabstand (1,35 ± 0,01 Å) ist nahezu gleich groß wie im bekannten^[2] BeH-Moleköl (1,343 Å), ebenso die Valenzkraftkonstante (f_r = 2,23 (BeH₂) und 2,26 (BeH) mdyn/Å). Das Be-Atom ist in beiden Molekülen praktisch im gleichen Valenzzustand. Im Einklang damit ist die Dissoziationsenergie für die Abtrennung eines H-Atoms aus dem BeH₂ (unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungen) mit 89 ± 6 kcal/mol deutlich größer als die für die Abtrennung des zweiten H-Atoms (53 ± 6 kcal/mol), weil die Bindung eines weiteren H-Atoms an das BeH keine zusätzliche „Promotionsenergie“ erfordert.

Die Fehlerbreite unserer Ergebnisse röhrt wesentlich daher, daß die „Interpaarkorrelationsenergie“, die zwar klein, aber nicht vernachlässigbar ist, bisher nur abgeschätzt wurde.

BeH₂(gas) ist exotherm in Bezug auf BeH + 1/2 H₂ oder auf Be(gas) + H₂, jedoch endotherm (mit 38 ± 6 kcal/mol) in Bezug auf Be(fest) + H₂ oder (mit 48 ± 6 kcal/mol) auf das bekannte^[3, 4] feste BeH₂, das aber offenbar nicht aus BeH₂-Molekülen besteht, sondern hochpolymer ist. BeH₂-Moleküle kann man nicht durch Erhitzen von festem BeH₂ gewinnen, da bei der Temperatur, bei welcher dieses in die Elemente zerfällt^[3] (etwa 400 °K) der BeH₂-Gleichgewichtsdruck nur 10^{-18±3} atm beträgt. Zwischen 1000 und 1500 °K sollten

bei der Umsetzung von metallischem Be und H₂ ($p \geq 1$ atm) BeH₂-Moleküle jedoch in meßbarer Konzentration gebildet werden.

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 14. Dezember 1967]

[VB 110]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kutzelnigg und Dipl.-Phys. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie,
Abteilung für Theoretische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50a

[1] R. Ahlrichs u. W. Kutzelnigg, J. chem. Physics, im Druck.

[2] W. W. Watson u. R. F. Humphreys, Physic. Rev. 52, 318 (1937).

[3] E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 6b, 171 (1951).

[4] G. D. Barbara et al., J. Amer. chem. Soc. 73, 4585 (1951).

Umwandlungsvorgänge in Faserkeratinen

Von G. Ebert [*]

Mit einem nach dem DTA-Prinzip arbeitenden Differentialkalorimeter wurden Ordnung-Unordnungs-Übergänge in Faserkeratinen bei zeitlich linearem Aufheizen in Wasser und in konzentrierten Elektrolytlösungen hinsichtlich Temperaturlage und Schärfe der Umwandlung sowie der Umwandlungswärme untersucht. Außerdem wurde die Faserkontraktion unter denselben Aufheizbedingungen gemessen und mit den kalorischen Effekten korreliert.

Der Einfluß der Cystinbrücken auf diese Vorgänge wurde durch stufenweises Herabsetzen des Cystingehaltes (Reduktion mit Na-Thioglykolat und Blockieren oder Eliminieren der SH-Gruppen mit C₂H₄Br₂ oder CH₃J) bestimmt: Umwandlungstemperatur und Halbwertsbreite der Signale ändern sich erst unterhalb von etwa 25 % des ursprünglichen Gehaltes an Cystin wesentlich; der Hauptanteil des Cystins trägt also kaum zur thermischen Stabilität der geordneten Bereiche bei. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß der größte Teil des Cystins in der amorphen Matrix enthalten ist. Erst nach dem Abbau der zuletzt angegriffenen Cystinbrücken, die eine Stabilisierung der geordneten Bereiche bewirken und möglicherweise intrachinal sind, nimmt der kooperative Charakter des Umwandlungsvorganges sehr rasch ab. Thioäthervernetzungen (eingeführt durch Behandeln partiell reduzierten Keratins mit 1,2-Dibromäthan) verschieben den Prozeß zu höheren Temperaturen. Dasselbe gilt in gewissen Grenzen für alkalibehandeltes Keratin mit erhöhtem Lanthioningehalt.

In konzentrierten LiBr-Lösungen (3,5 bis 12 M) wird ein exothermer Vorgang beobachtet, der mit steigender Konzentration linear nach höheren Temperaturen verschoben wird. Die Vermutung, daß es sich dabei um eine unterhalb bestimmter Temperaturen gehemmte Sorption des Elektrolyten am Faserprotein handelt, konnte titrimetrisch und durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden. Die Ursachen der Hemmung sind 1. in der Struktur hochkonzentrierter Elektrolytlösungen zu suchen, 2. in der Diffusionshemmung durch die Cuticula und durch die Vernetzungen im Faserstamm.

Kontraktion und exothermer Vorgang sind so korreliert, daß die Kontraktion erst nach Erreichen des Signalmaximums eintritt. Voraussetzung für die kontrahierende Wirkung eines Elektrolyten ist: 1. ein nicht zu großes Kation, das anscheinend an den polaren Gruppen sorbiert wird, die Hydrophilie dieser Bereiche erhöht und die stabilisierenden Wasserstoffbrücken schwächt; 2. ein großes, einfach geladenes Anion, das wahrscheinlich in der Nähe der hydrophoben Reste sorbiert wird, die Wasserstruktur in deren Umgebung stört und damit das Aufgehen der hydrophoben Bindungen erleichtert.

[GDCh-Ortsverband Marburg,
am 15. Dezember 1967]

[VB 122]

[*] Dr. G. Ebert
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg-Lahn, Marbacher Weg 15

Valenzkraftkonstanten verschiedener Phosphorverbindungen

Von J. Goubeau [*]

Die Stuttgarter Methode zur Berechnung der „Kraftkonstanten“ wird beschrieben. An systematisch ausgewählten Beispielen verschiedener Übergangsreihen des Typus PX₃–PX₂Y–PXY₂–PY₃ und ähnlicher Reihen mit vier- und fünfbindigem Phosphor konnten als wesentliche Gründe für die Änderungen der Kraftkonstanten (Unterschiede bis fast 200 %) festgestellt werden:

1. Unterschiede in der Hybridisierung,
2. Unterschiede in der Elektronegativität der Bindungspartner,
3. Mehrfachbindungen (dπ–pπ),
4. Polare Bindungsanteile.

Wie bei anderen Elementkombinationen, nehmen auch in der Phosphorchemie die Kraftkonstanten mit steigendem s-Anteil der σ-Bindung deutlich zu. Die Kraftkonstanten bestimmter Phosphorbindungen werden bei sonst gleichen Bindungsverhältnissen mit steigender Elektronegativität der übrigen Bindungspartner größer (Wasserstoffbindungen bilden eine verständliche Ausnahme). In beiden Fällen liegen die maximalen Änderungen der Kraftkonstanten in der Größenordnung von 30–40 %. Die stärksten Änderungen werden durch Mehrfachbindungsanteile verursacht. Als Beispiel werden PS-Kraftkonstanten in vierbindigem SPXYZ besprochen. Die Bindungsordnungen schwanken je nach der Elektronegativität der Partner zwischen 2,0 und 1,3. Der Einfluß polarer Bindungsanteile, der zu einer Schwächung der Kraftkonstanten führt, wird an einigen Fluor-, Chlor- und Cyanoverbindungen des Phosphors erläutert. An diesen Beispielen konnte auch die Wirkung der veränderten Kraftkonstanten auf die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen demonstriert werden.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig,
am 13. November 1967]

[VB 115]

[*] Prof. Dr. Dr. E. h. J. Goubeau
Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

Untersuchungen an stabilen Carboniumionen

Von H. Volz [*]

Das Cyclopentadienyl-Kation sollte nach HMO-Berechnungen im Grundzustand eine offene Molekularshale und Tripletcharakter haben. Für den Fall, daß Jahn-Teller-Effekt eintritt, bleibt zwar der Charakter der offenen Molekularshale erhalten, jedoch sollte dann der Grundzustand Singulettcharakter aufweisen. ESR-Untersuchungen an Pentaphenylcyclopentadienyl-hexachloroantimonat^[1] zeigen, daß das Molekül im Grundzustand Singulettcharakter hat. Eine offene Molekularshale ergibt die HMO-Rechnung auch für das Indenyl- und das Fluorenyl-Kation^[2], deren thermodynamische Stabilität demgemäß auch wesentlich geringer ist als die der isoelektronischen Diaryl-methyl- und Triaryl-methyl-Kationen, wie die Untersuchung von Chloridverschiebungsgleichgewichten zeigt. Das unsubstituierte Fluorenyl-Kation ist wegen elektronischer Instabilität selbst bei –70 °C nicht zu fassen. Dagegen ist es möglich, das 9-Chlor-fluorenyl-Kation zu isolieren: der Grund hierfür dürfte einmal eine Stabilisierung des Kations durch den elektronenliefernden Effekt des Chlors^[3], zum anderen aber auch die Tatsache sein, daß das Cl in 9-Stellung nicht als Cl⁺ abgespalten werden kann, während im Fluorenyl-Kation die Abspaltung des H in 9-Stellung als H⁺ leicht möglich ist.