

ander überführen, erkenntlich an starken Drehwertänderungen (Mutarotation).

Weitere Modelle für die Polymeren sind Cyclo-peptide mit starrer Anordnung der Aminosäuren, z.B. Cyclo-tri-L-prolyl und Cyclo-(Pro-ε-aminocaproyl), wie sich aus den optischen Daten ergibt.

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. R. Theysohn, Dr. K.-D. Steffen, Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. M. Zamani, Dipl.-Chem. M. Kostrzewa und Dipl.-Chem. W. Schindler
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

Über einige polymere Komplexbildner

Von Georg Manecke, Hans-Uwe Schenck (Vortr. und Hans-Peter Aurich^[*])

Das komplexchemische Verhalten von 3(5)-Pyrazol-carbonsäure, 3(5),4-Pyrazol-dicarbonsäure, ihren Estern, 3(5)-Pyrazolyl-alkyl(aryl)-ketonen und 3(5)-Pyrazolcarbaldehyd-oxim wurde untersucht. Es konnten mit Cu^{2+} und anderen Übergangsmetallionen 1:1- oder 1:2- $(\text{M}^{2+}:\text{Pyrazolderivat})$ -Komplexe erhalten werden.

Durch 1,3-dipolare Addition von Vinyl Diazomethan an genügend aktivierte Acetylenderivate wie etwa Propiolsäureester und Äthynyl-alkyl(aryl)-ketone ließen sich 3(5)-Vinylpyrazolderivate in guten Ausbeuten darstellen. Soweit diese Vinylverbindungen in Dimethylformamid gut löslich waren, konnten sie darin radikalisch homopolymerisiert werden.

Es wurden sowohl das Copolymere des 3(5)-Vinyl-5(3)-pyrazol-carbonsäure-äthylesters mit 2,5 Mol-% Bis[3(5)-vinyl-5(3)-pyrazolyl]keton als auch das des 3(5)-Vinyl-5(3)-pyrazolyl-methyl-ketons dargestellt. In beiden Fällen bildeten sich vernetzte, nur begrenzt quellbare Produkte. Durch alkalische Verseifung des polymeren Vinyl-pyrazol-carbonsäure-esters entstand ein chelatbildender Ionenaustauscher mit hoher Kapazität.

Aus 5-Acetyl-8-alkyloxy-chinolin und -chinaldin ließen sich durch Reduktion der Acetylgruppe die Alkohole und durch anschließende Dehydratisierung am Al_2O_3 -Kontakt polymerisierbare 5-Vinyl-derivate darstellen. Das durch Verseifung des Phenolesters erhaltene 8-Hydroxy-5-vinyl-chinolin polymerisierte nicht.

Von Copolymerisaten des 8-Benzoyloxy-5-vinyl-chinolins und -chinaldins mit Divinylbenzol wurde der Benzylrest mit 5 N HCl quantitativ abgespalten. Am Chinaldinharz konnten Peptide synthetisiert werden.

Chinaldin- und Chinolinharz sowie die an C-7 bromierten Harze wurden auf ihre Komplexbildungseigenschaften mit Cu, Ni, Zn untersucht. Die Harze hatten höhere Kapazitäten als aufgrund des Heterocyengehalts bei einer Bildung von 2:1-(Ligand:Metall)-Komplexen zu erwarten war. Es wird angenommen, daß sich 1:1-Komplexe bilden. Das Copolymerisat von 8-Äthoxy-5-vinyl-chinaldin (chinolin polymerisierte schlecht) mit Divinylbenzol nimmt Brom als Addukt aus wäßriger Lösung auf.

[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dr. H.-U. Schenck und Dipl.-Chem. H.-P. Aurich
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63–67

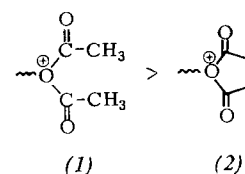
Untersuchungen zum Ablauf der kationischen Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäureanhydriden

Von Waldemar Öchsner (Vortr.) und Karl-Heinz Reichert^[*]

Die kationisch initiierte Reaktion von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäureanhydriden führt unter ringöffnender Copolymerisation zu Polyestern mit Ätherbausteinen in der Polymerkette^[1]. Die Reaktion wurde am System Tetrahydro-

furan (THF)/Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und an einem niedermolekularen Modellsystem THF/Acetanhydrid (AA), meist mit PF_5 als Initiator, untersucht. Die bei der Homopolymerisation von THF mit Lewisäuren ohne Cokatalysator bekannte Induktionsperiode konnte durch Vorpolymerisation von THF und Zugabe des Comonomeren nach anschließender Depolymerisation des gebildeten Polytetrahydrofurans vermieden werden.

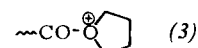
Kinetische Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Ausgangsmomeren in Dichloräthan bei 80 °C zeigten, daß an der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion nur THF, nicht jedoch das Anhydrid beteiligt ist. Erst aus einem Vergleich der Bruttogeschwindigkeiten der Copolymerisation und der Modellreaktion konnte dieser langsamste Teilschritt als nucleophiler Angriff des THF an ein Oxoniumion des Anhydrids identifiziert werden. Aus dem Verhältnis der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten wurden ferner die relativen Reaktivitäten der Anhydrid-Oxoniumionen (1) und



(2) gegenüber THF ermittelt, die mit der sterisch erschwerten sauren Hydrolyse von Butyrolacton und mit ähnlichen Reaktionen an fünfgliedrigen Ringen in Einklang sind^[2].

Für eine genaue Strukturanalyse wurden die alkalischen Verseifungsprodukte der Copolymeren zu den gleichen Oligoätherdiacetaten $\text{CH}_3\text{CO}-[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OCOCH}_3$ acetyliert, die bei der Modellreaktion direkt entstehen. Die Verteilung der Diacetate zeigte entsprechend den Konsequenzen aus dem Polymerisationsgleichgewicht von THF, daß oberhalb der Ceiling-Temperatur von THF (84 °C) im wesentlichen das Diacetat mit $n = 2$ (BÄDA) neben dem mit $n = 1$ (BDA) gebildet wird. Diacetate mit längeren Äthersequenzen ($n \geq 3$) entstehen nur unterhalb dieser Temperatur.

Aus dem Molverhältnis BÄDA/BDA sind oberhalb der Ceiling-Temperatur unter Berücksichtigung des Verhältnisses der eingesetzten Monomeren außerdem Schlußfolgerungen über die relativen Reaktivitäten der beiden Monomeren (THF und Anhydrid) in einem konkurrierenden Anlagerungsschritt an das Oxoniumion (3) möglich. Eine Bausteinanalyse



der oligomeren Diacetate eines Copolymerisations- und eines Modellreaktionsproduktes, hergestellt in Dichloräthan bei 80 °C, ergab im Modellsystem THF/AA höhere Werte für BÄDA/BDA als bei der Copolymerisation von THF/BSA. Demnach ist Bernsteinsäureanhydrid beim Angriff an dem Oxoniumion (3) reaktiver als Acetanhydrid, wie es auch aufgrund der Carbonylabsorptionsfrequenzen von 1865 und 1782 cm^{-1} (BSA) sowie 1825 und 1748 cm^{-1} (AA) erwartet werden konnte.

[*] Dr. W. Öchsner und Dr. K.-H. Reichert
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10

[1] J. Habermeier, K.-H. Reichert u. K. Hamann, J. Polymer Sci. C 16, 2131 (1967); A. Hilt, K.-H. Reichert u. K. Hamann, Makromolekulare Chem. 101, 246 (1967).

[2] H. L. Brown, J. H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954).

Über optisch aktive Poly-β-amide

Von Erwin Schmidt^[*]

Optisch aktive β-Lactame mit einem und mit zwei Asymmetriezentren im Lactamring wurden für sich allein und als Enantiomerenmischungen unterschiedlicher optischer Reinheit polymerisiert.

Die optisch aktiven Poly- β -amide schmelzen höher und sind schwerer löslich als die entsprechenden optisch inaktiven Polymeren. Am eingehendsten wurden die optisch aktiven Poly- β -aminobuttersäuren untersucht, die sich zu Fäden und Folien verarbeiten lassen. Die textilen Eigenschaften unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Poly(\pm)- β -aminobuttersäure.

[*] Dr. E. Schmidt
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main)-Höchst

Bestimmung und Vergleich der Zahl aktiver Zentren bei der Polymerisation von Äthylen, Propylen und 1-Buten mit Ziegler-Natta-Katalysatoren

Von Karl A. Jung und Hans W. Schnecko (Vortr.)[*]

Die Reaktionskonstanten für die Polymerisation der drei angegebenen Monomeren können aus der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit, den viskosimetrischen Molekulargewichten und dem vollständigen Kettenabbruch nach bestimmten Zeiten ermittelt werden. Für die Messung des letzten Vorgangs ist die ^3H -Methode wesentlich besser geeignet als etwa die Umsetzung mit Jod, das zwar sowohl durch Mikrotitration als auch durch Aktivierungsanalyse quantitativ bestimmbar ist, aber die Kette unvollständiger abbricht.

Infolge der starken Übertragungsreaktion zu Anfang der Polymerisation ist es notwendig, die Zahl aktiver Zentren auf den Polymerisationsbeginn zu extrapolieren. Dabei ergeben sich für die drei Monomeren ähnliche Zahlenwerte: $C^* = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mmol/mmol TiCl_3 für Äthylen, $5.3 \cdot 10^{-3}$ für Propylen und $3.5 \cdot 10^{-3}$ für 1-Buten.

Trotzdem verhalten sich diese Monomeren während der Polymerisation sehr verschieden, was in unterschiedlichen Geschwindigkeits- und Molekulargewichtskurven sowie in den Werten für die Polymerisations- und Übertragungs-geschwindigkeit und für die Lebensdauer wachsender Ketten zum Ausdruck kommt. Man kann annehmen, daß die Unterschiede auf verschiedene Strukturen aktiver Zentren für die einzelnen Monomeren zurückzuführen sind.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Schnecko
Dunlop AG, Forschungslaboratorium
645 Hanau, Postfach 129
Dipl.-Chem. K. A. Jung
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Problematik der kinetischen Auswertung des thermogravimetrischen Abbaus von Polymeren

Von Ion Adam Schneider[*]

Im letzten Jahrzehnt wurden thermogravimetrische Messungen der Stabilität von Polymeren häufig kinetisch ausgewertet. Von absoluten Methoden kann dabei aber kaum die Rede sein, da die gefundenen kinetischen Parameter sowohl vom Umsatz als auch von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen. Diese Besonderheiten sind auch darauf zurückzuführen, daß für komplizierte Abbaureaktionen bei zunehmender Temperatur kritiklos Erfahrungen vom isothermen Abbau übernommen wurden. Die thermischen Abbaureaktionen verlaufen heterogen und dürften somit auch von Transporterscheinungen abhängig sein. Außerdem ist noch zu beachten, daß der Abbau von Polymeren keine einfache Reaktion ist.

Selbst wenn z. B. das Polymere nach einem einfachen Kettenmechanismus abgebaut wird, der mindestens die drei Phasen Start, Depolymerisation und Abbruch umfaßt, so kann kaum angenommen werden, daß sich bei der ständig steigenden Temperatur quasistationäre Zustände bilden, da die Geschwindigkeit der Startreaktion und somit die Konzentration der Kettenträger nach der Arrheniusschen Gleichung exponentiell ansteigt, bis sich der Einfluß der abnehmenden Konzentration des Polymeren bemerkbar macht.

Es kann somit leicht bewiesen werden, daß unter thermisch dynamischen Bedingungen die Aktivierungsenergie von

Kettenreaktionen mit dem Umsatz abnehmen muß. Nach der Flynn-Wallschen Gleichung

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} = -(0.457/R)E_a$$

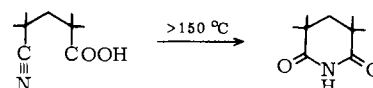
worin β die konstante Aufheizgeschwindigkeit bedeutet, ergibt sich indirekt ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Aktivierungsenergie. Somit ist nach unserer Meinung die Thermogravimetrie eine relative Methode.

[*] Prof. Dr. I. A. Schneider
Universitatea "Al. I. Cuza",
Facultatea de Chimie
Iassy (Rumänien)

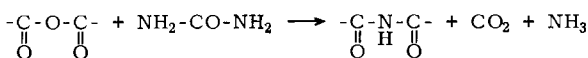
Polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren

Von G. Schröder (Vortr.), W. Gänzler, P. Huch und W. Metzger[*]

Erhitzt man Copolymerisate aus (Meth)acrylnitril und (Meth)acrylsäure, so reagieren ab ca. 150°C benachbarte Nitril- und Säuregruppen zu Glutarimideinheiten.



In der niedermolekularen Chemie sind derartige Reaktionen seit 1868 durch Arbeiten von Gautier bekannt. In der makromolekularen Chemie gestatten sie auf einfache Weise, Polymere mit cyclischen Di(meth)acrylimideinheiten darzustellen. Die Menge der gebildeten Imidgruppen hängt von der Zusammensetzung der Ausgangscopolymeren, deren Sequenzlängenverteilung sowie der Erhitzungstemperatur und -zeit ab. Treten längere Nitrilsequenzen auf, so beobachtet man mehr oder weniger starke Verfärbungen durch die bekannte Polymerisation der Nitrilgruppe. Aus benachbarten Säuregruppen können durch Wasserabspaltung Glutarsäureanhydrideinheiten entstehen. Diese lassen sich mit Harnstoff nach folgender Gleichung umsetzen:



Beim Erhitzen von geeigneten harnstoffhaltigen (Meth)acrylnitril/(Meth)acrylsäurecopolymerisaten, die durch Polymerisation in Substanz dargestellt werden können, erhält man daher imidhaltige Schaumstoffe, deren Poren mit CO_2 gefüllt sind. In Abwesenheit von Harnstoff und anderen Treibmitteln bilden sich gelbliche, klare Kunststoffe. Alle (meth)acrylimidhaltigen Polymerisate zeichnen sich durch hohe Erweichungstemperaturen, hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit gegen die meisten organischen Lösungsmittel aus.

[*] Dr. G. Schröder, Dr. W. Gänzler, Dr. P. Huch und Dr. W. Metzger
Röhm und Haas GmbH
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Poly-dioxyarylen-diphenylsilane

Von Klaus-Dieter Steffen[*]

Die Darstellung hochmolekularer, thermoplastischer Poly-dioxyarylen-diorganosilane (auch Poly-organokieselsäureester genannt) gelingt durch Polykondensation von Dianilino-diorganosilanen mit Diphenolen^[1].

Nach einem weiteren, aus der niedermolekularen Chemie bekannten Verfahren lassen sich hochmolekulare Poly-dioxyarylen-diphenylsilane aus Diphenylsilan und Diphenolen unter Abspaltung von Wasserstoff herstellen.

