

Die Polykondensation kann in Lösung oder in der Schmelze nach Zugabe von Katalysatoren durchgeführt werden.

Durch Polykondensation sowohl von Dianilinodiphenyl-Plan als auch von Diphenylsilan mit Diphenolen wurden 12 sioly-dioxyarylen-diphenylsilane hergestellt, deren Glas- und Vicattemperaturen, Viskositäten und Molekulargewichte bestimmt wurden. An den Polymeren wurden Thermostabilitätsmessungen durch Registrierung des zeitabhängigen Gewichtsverlustes und Viskositätsabfalls durchgeführt.

[\*] Dr. K.-D. Steffen  
Dynamit-Nobel AG  
521 Troisdorf, Postfach 114–117

[1] W. R. Dunnivant, R. A. Markle, R. G. Sinclair, P. B. Stickney, J. E. Curry u. J. D. Byrd, *Macromolecules* 1, 249 (1968).

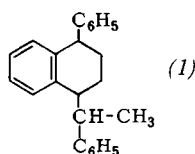
## Über die Konstitution der Styrololigomeren aus der thermischen Polymerisation

Von Joachim Kurze, Dieter J. Stein (Vortr.), Petr Šimák und Rudolf Kaiser<sup>[\*]</sup>

Bei der thermischen Polymerisation von Styrol entstehen in einer Nebenreaktion Oligomere. Nach Mayo<sup>[1]</sup> handelt es sich um gesättigte und ungesättigte Dimere und Trimere des Styrols; er vermutete einen engen Zusammenhang zwischen der Oligomerenbildung und der Startreaktion der thermischen Styrolpolymerisation. Spätere Arbeiten anderer Autoren über die Struktur der Dimeren führten zu Widersprüchen.

Durch unabhängige Synthese der Oligomeren konnten wir die kürzlich von Brown<sup>[2]</sup> vorgeschlagene Zuordnung weitgehend bestätigen: Hauptkomponenten der Dimerenfraction sind *trans*- und *cis*-1,2-Diphenylcyclobutan im Verhältnis etwa 3 : 1; in kleineren Mengen wurden noch 2,4-Diphenyl-1-buten und 1-Phenyltetralin nachgewiesen.

Hauptaufgabe dieser Arbeit war die Strukturaufklärung der trimeren Styrole. Wir konnten das vermutete Auftreten<sup>[3]</sup> von 2,4,6-Triphenyl-1-hexen durch Synthese sichern; es ist zu etwa 30% in der Trimerenfraction enthalten. Weiterhin zeigten wir, daß die trimeren Styrole ohne olefinische Doppelbindungen (etwa 65% der Trimerenfraction) die vier isomeren, optisch inaktiven 1-Phenyl-4-(1-phenyläthyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthaline (1) sind. Die Struktur wurde durch



Dehydrierung zum optisch inaktiven 1-Phenyl-4-(1-phenyläthyl)naphthalin und dessen Vergleich mit einer authentischen Probe bewiesen.

Wir vermuten, daß die Tetrahydronaphthaline durch Rekombination der für die thermische Polymerisation verantwortlichen Startradikale im Lösungsmittelkäfig entstehen.

[\*] Dr. J. Kurze, Dr. D. J. Stein, Dr. P. Šimák und Dr. R. Kaiser  
Badische Anilin- und Soda-Fabrik,  
Kunststoff-Laboratorium  
67 Ludwigshafen

[1] F. R. Mayo, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6133 (1953).

[2] W. G. Brown, *Makromolekulare Chem.* 128, 130 (1969).

[3] D. J. Stein u. H. Mosthaf, *Angew. makromolekulare Chem.* 2, 39 (1968).

## Anionische Polymerisation von Methacrylnitril

Von H. Vankerckhoven, M. Van Beylen (Vortr.) und G. Smets<sup>[\*]</sup>

Die anionische Polymerisation von Methacrylnitril wurde in Toluol bei tiefer Temperatur (ca.  $-75^{\circ}\text{C}$ ) kinetisch untersucht. Als Initiatoren dienten 1,1-Diphenylhexyllithium und

n-Butyllithium. In beiden Fällen wurde eine zweite Ordnung dem Initiator gegenüber beobachtet.

Bei der Polymerisation mit Butyllithium als Initiator treten bei niedrigen Initiatorkonzentrationen Induktionsperioden auf. Um mehr Auskünfte über die Initiationstufe zu bekommen, wurde die zeitliche Abnahme der Butyllithiumkonzentration gaschromatographisch verfolgt. Nur ein kleiner Teil des Initiators wird bei der Polymerisation verbraucht; ein großer Teil bleibt übrig. Aus den Molekulargewichten der Polymeren (etwa 2000–8000) wurde die Wirksamkeit der Initiatoren berechnet und festgestellt, daß die wachsenden Ketten „leben“.

[\*] H. Vankerckhoven, Doz. Dr. M. Van Beylen und Prof. Dr. G. Smets  
Universiteit te Leuven,  
Laboratorium voor Macromoleculaire Scheikunde  
Celestijnenlaan 200 F  
B-3030 Heverlee (Leuven), Belgien

## Die Polymerisation des 4-Methyl-1-pentens mit Ziegler-Katalysatoren

Von Heinrich Weber (Vortr.), Günther Kießling und Eberhard Blanck<sup>[\*]</sup>

Die Polymerisation von 4-Methyl-1-penten mit dem Katalysator  $\alpha$ -Titantrichlorid/Diäthylaluminiumchlorid liefert kristallines, isotaktisches Poly-4-methyl-1-penten. Mit Titan-tetrachlorid/Triäthylaluminium erhält man je nach Temperatur ( $-20$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$ ) und Al/Ti-Verhältnis (0.2 : 1 bis 2 : 1) niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe (Olefine und Paraffine), ataktisches Poly-4-methyl-1-penten und isotaktisches Poly-4-methyl-1-penten. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ändert sich stark, wenn der Katalysator gealtert wird, d.h. die Katalysatorkomponenten bei  $60^{\circ}\text{C}$  miteinander reagieren können. In diesem Fall bilden sich keine niedrigmolekularen Reaktionsprodukte.

Es wurde gefunden, daß die niedrigmolekularen Olefine nicht nur aus Dimeren, Trimeren und höheren Oligomeren des 4-Methyl-1-pentens bestehen, sondern daß sich auch *trans*-Olefine und Paraffine bilden, die jeweils zwei C-Atome mehr als die Oligomeren enthalten. Diese beiden C-Atome stammen aus den Äthylgruppen des Triäthylaluminiums. Das Verhältnis von *trans*-Olefinen zu Paraffinen hängt stark von der Natur des verwendeten Lösungsmittels ab; in Aromaten ist der Paraffinanteil höher als in Aliphaten.

Versuche, bei denen anstelle von Triäthylaluminium Tris(äthylphenyl)aluminium eingesetzt wurde und weitere, die mit  $\text{H}_3\text{COD}$  abgebrochen wurden, stützen die Vorstellung, daß die Äthylgruppen aus Organotitangruppen enthaltenden Reaktionsprodukten der Katalysatorkomponenten stammen. Der vorgeschlagene Reaktionsablauf erklärt ferner die Bildung von *trans*-Olefinen und Paraffinen.

[\*] Dr. H. Weber, Dr. G. Kießling und Dr. E. Blanck  
Chemische Werke Hüls AG, Gruppe Ib/Forschung  
437 Marl, Postfach 1180

## Grenzen in der Anwendung der Gelchromatographie

Von Wolfgang Gerlich, Helmut Determann und Theodor Wieland (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Perlförmige Gele aus regenerierter Cellulose, die aus Tetraminkupfer(II)-hydroxid- oder aus Xanthogenat-Lösung verschiedener Konzentrationen gewonnen waren, wurden als Medien für die Gelchromatographie mit insgesamt 21 Substanzen von 1–1000 nm Radius geeicht, indem der Elutionsparameter  $K_{av}$  als Funktion des Partikelradius aufgenommen wurde.

Die aus Xanthogenat durch Fällung mit Essigsäure erhaltenen perlförmigen Gele sind in Trennbereich und Trennleistung mit den bekannten schwach vernetzten Dextran- oder Agarose-Gelen vergleichbar, in der mechanischen Stabilität

aber überlegen. An besonders weitporigen, aus der kupferhaltigen Lösung gefällten Gelperten werden auch sehr große Teilchen wie Bakteriophagen, Mitochondrien und sogar Bakterien chromatographisch getrennt. Eine prinzipielle irreversible Adsorption schmälert jedoch den Anwendungsnutzen der Gelchromatographie für Partikelradien größer als 200 nm.

[\*] Dr. W. Gerlich, Doz. Dr. H. Determann und Prof. Dr. Th. Wieland  
Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt/M. und Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Chemie  
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

### Quervernetzungsreaktionen in Faserproteinen bei Einwirkung monofunktionaler Reagentien

Von Helmut Zahn (Vortr.) und Dietrich Brandenburg<sup>[\*]</sup>

Nach Einwirkung von Monocarbonsäurechloriden auf Wolle<sup>[1]</sup>, Seide und Kollagen in Dimethylsulfoxid und Pyridin (2–24 Std., 20–65 °C) wurden die analytischen Daten für quervernetzte Wolle festgestellt. Nur ein geringer Teil der Carbonsäurereste ist von den Proteinen dauerhaft

gebunden (z. B. durch *N*-Acylierung). Die Hauptreaktion ist die Bildung von *N*<sub>ε</sub>(γ-Glutamyl- oder β-Asparagyl)-Lysinbrücken. Es wird vermutet, daß sich diese Carbonsäureamid-Querbrücken über gemischte Anhydride aus den Carbonsäuren und den freien Carboxylgruppen der Glutamyl- oder Asparagylreste bilden.

Auch bei der Umsetzung von Wolle mit *p*-Nitrophenylestern wurde Selbstvernetzung, allerdings nur als Nebenreaktion, beobachtet. Fluor-dinitrobenzol führt zu Selbstvernetzung, wenn man Wolle damit in Gegenwart von Acetattuffer bei pH-Werten unter 7 umsetzt. Bei Insulin wurde Selbstvernetzung bei der Umsetzung mit aktiven Estern von Boc-Aminosäuren sowie mit tert.-Butyl-trichlorphenylcarbonat beobachtet; es ließen sich monomere sowie dimere Insulin-derivate mit zusätzlichen Carbonsäureamid-Querbrücken isolieren.

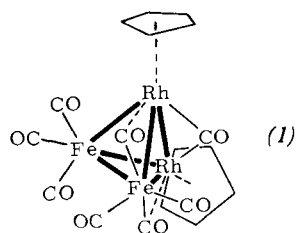
[\*] Prof. Dr. H. Zahn und Dr. D. Brandenburg  
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Veltmanplatz 8

[1] H. Zahn, H. Beyer, M. M. Hammoudeh u. A. Schallah, *Melliand Textilber.* 50, 1319 (1969).

[VB 228]

## RUNDSCHAU

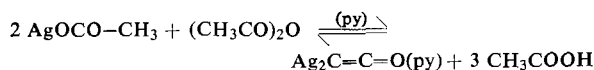
Ein tetraedrischer Metallcluster befindet sich inmitten der Verbindung ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (1), die J. Knight und M. J. Mays neben anderen derartigen Verbindungen bei der Reaktion von ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)<sub>2</sub> mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> erhielten und die jetzt von M. R. Churchill und M. V. Veidis röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde. (1), a = 17.979, b = 12.079,



c = 9.386 Å, gehört zur Raumgruppe Pnma (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>, Nr. 62) und hat C<sub>s</sub>-Symmetrie. Bemerkenswert sind besonders die beiden unsymmetrischen Carbonylbrücken. / *Chem. Commun.* 1970, 529 / —Kr. [Rd 217]

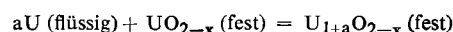
Die Diffusionskonstante von Leitungselektronen in Anthracen ermittelten N. Karl, E. Schmid und M. Seeger. Planparallele Kristallplatten von höchster Reinheit werden auf beiden Seiten mit aufgedampften Silberkontakten versehen. Erzeugt man auf einer Seite des Kristalls durch einen kurzen UV-Lichtblitz eine Anzahl von Ladungsträgerpaaren und legt ein elektrisches Feld an, so werden Ladungsträger durch den Kristall in Feldrichtung wandern. Mit zunehmender Entfernung vom Start wird der den wandernden Ladungsträgern entsprechende Stromimpuls sich verbreitern; dafür ist unter anderem die Diffusion der Träger verantwortlich. Es werden Qualitätsmerkmale für die Kristalle angegeben, die diese Meßtechnik erlauben; ferner werden die Versuchsbedingungen angegeben, bei denen die Diffusion tatsächlich die wesentliche Ursache für die Verbreiterung der Stromimpulse ist. Die Diffusionskonstante (in der kristallographischen a-Richtung) beträgt 0.06 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>; sie stimmt mit einem unabhängig davon aus der Beweglichkeit der Elektronen im Feld ermittelten Wert gut überein. Da flache Haftstellen die Beweglichkeit verringern, die Diffusionskonstante jedoch scheinbar vergrößern würden, zeigt die Übereinstimmung der beiden Werte, daß die Elektronen wirklich frei sind. / *Z. Naturforsch.* 25a, 382 (1970) / —Hz. [Rd 205]

Silberketenid (1) synthetisierten E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Hirsch und M. J. Simons durch Umsetzung von Ag-Salzen mit Keten oder Acetanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur:



(1) und das Pyridin-Addukt sind gelbe, nicht schmelzende, explosive Substanzen. (1) gibt mit HCl-Gas (verdünnt mit N<sub>2</sub>) Acetylchlorid, mit Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur Tribromacetylchlorid (>90%), mit CH<sub>3</sub>I in Octan bei 90 °C Tetramethylcyclobutan-1,3-dion. Beide Ag-Atome von (1) sind kovalent an das endständige C-Atom gebunden. Die schnelle thermische Zersetzung von (1) bei 150 °C unter Argon liefert fast quantitativ Kohlenstoffsuboxid. Nach Röntgen- und Elektronenbeugungsanalysen hat (1) eine Schichtstruktur, in der die Ag-Atome einer Schicht 2.84 Å Abstand haben und der Schichtabstand 5.846 Å beträgt. / *Chem. Commun.* 1970, 699 / —Ma. [Rd 215]

Ein Gerät für thermoanalytische Untersuchungen bis 3000 °C beschreiben N. L. Baldwin, S. Langer, F. L. Kester und C. Hancock. Die Proben (10–30 g) werden in einem Hochvakuum-Induktionsofen geheizt. Die von der Probe emittierte Wärmestrahlung trifft auf einen Bleisulfid-Photowiderstand, der in einem Arm einer Brückenschaltung liegt. Das Ungleichheitssignal der Brücke wird so verbreitert, daß die Temperatur der Probe oder deren erste Ableitung nach der Zeit registriert werden können. Ein Zerhackersystem, das abwechselnd die Strahlung von Probe und Standard auf den Photowiderstand gelangen läßt, gestattet ferner differentialthermoanalytisches Arbeiten. Der Bleisulfid-Photowiderstand ist als Strahlungsempfänger für diese Zwecke besonders gut geeignet, da seine spektrale Empfindlichkeit von 0.25 bis 3.5 µm die Messung schwarzer Strahlung von 100 bis 3000 °C erlaubt. Untersuchungen an Phasenübergängen im System



in Abhängigkeit von Temperatur und O : U-Verhältnis ergaben, daß noch isotherme Enthalpieänderungen von 7 cal nachgewiesen werden können, wenn man die 1. Ableitung der Proben temperatur nach der Zeit registriert. / *Rev. Sci. Instruments* 41, 200 (1970) / —Hz. [Rd 206]