

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).

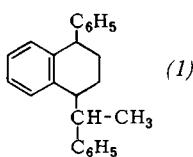
Über die Konstitution der Styrololigomeren aus der thermischen Polymerisation

Von Joachim Kurze, Dieter J. Stein (Vortr.), Petr Šimák und Rudolf Kaiser [*]

Bei der thermischen Polymerisation von Styrol entstehen in einer Nebenreaktion Oligomere. Nach Mayo^[1] 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^[2] vorgeschlagene Zuordnung weitgehend bestätigen: Hauptkomponenten der Dimerenfraktion sind *trans*- und *cis*-1,2-Diphenylcyclobutan im Verhältnis etwa 3 : 1; in kleineren Mengen wurden noch 2,4-Diphenyl-1-butene und 1-Phenyltetralin nachgewiesen.

Hauptaufgabe dieser Arbeit war die Strukturaufklärung der trimeren Styrole. Wir konnten das vermutete Auftreten^[3] von 2,4,6-Triphenyl-1-hexen durch Synthese sichern; es ist zu etwa 30 % in der Trimerenfraktion enthalten. Weiterhin zeigten wir, daß die trimeren Styrole ohne olefinische Doppelbindungen (etwa 65 % der Trimerenfraktion) 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. Mostaf, Angew. makromolekulare Chem. 2, 39 (1968).

Anionische Polymerisation von Methacrylnitril

Von H. Vankerckhoven, M. Van Beylen (Vortr.) und G. Smets [*]

Die anionische Polymerisation von Methacrylnitril wurde in Toluol bei tiefer Temperatur (ca. -75 °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
Celestijnlaan 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 [*]

Die Polymerisation von 4-Methyl-1-penten mit dem Katalysator α -Titantrichlorid/Diäthylaluminiumchlorid liefert kristallines, isotaktisches Poly-4-methyl-1-penten. Mit Titan-tetrachlorid/Triäthylaluminium erhält man je nach Temperatur (-20 bis +60 °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 °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 H₃COD abgebrochen wurden, stützen die Vorstellung, daß die Äthylgruppen aus Organotitanatgruppen 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.) [*]

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