

Molekulargewichtsbestimmungen sowie Analysen und IR- und NMR-Spektren sichern auch hier die Zusammensetzung der Verbindung und die Existenz der Wasserstoffbrücke.

Entsprechende Strukturprinzipien wurden inzwischen auch bei anderen Organometall-Verbindungen realisiert.

Eingegangen am 20. November 1970 [Z 326]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. K.-H. Mitschke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] 1. Mitteilung.

[2] H. Schmidbaur, J. Weidlein u. K.-H. Mitschke, Chem. Ber. 102, 4136 (1969).

[3] Ausnahmen sind gegeben, wenn XL einen Chelatliganden vom Typ des 8-Chinolinolats oder 2,4-Pentandionats symbolisiert: H. A. Meinema, E. Rivarola u. J. G. Noltes, J. Organometal. Chem. 17, 71 (1969); H. A. Meinema u. J. G. Noltes, ibid. 16, 257 (1969).

[4] H. Schmidbaur, J. Weidlein u. K.-H. Mitschke, Chem. Ber., im Druck.

[5] Die Äquivalenz der vier Methylgruppen am Oktaeder führen wir auf Pseudorotationsvorgänge zurück.

[6] Carbonsäure-ester, denen die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung fehlt, werden nicht an (1) addiert!

Hauptsächlich setzt sich die Zwischenstufe aber nochmals mit der Organometall-Verbindung um, wobei ein oder zwei Halogen-Atome durch Methyl-Gruppen ersetzt werden können^[2].

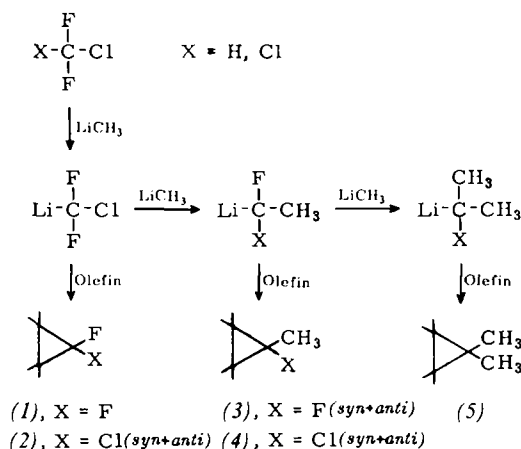



Tabelle. Umsetzung von Mono- oder Dichlordifluormethan mit Methyl-lithium in Gegenwart von Olefinen.

	Reaktions- bedingungen [a]	Olefin	Ausbeute (%)				
			(1)	(2)	(3) D-Verh. [b]	(4)	(5)
CHClF ₂	A, -78°C	Cyclohexen	[c]	2	23 (2.7:1)	2	8
CHClF ₂	B, -50°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8.3 (3.5:1)	1.5	4
CCl ₂ F ₂	B, -50°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8.5 (3.5:1)	1.8	3.5
CCl ₂ F ₂	B, -78°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8.5 (1.8:1)	3	2
CCl ₂ F ₂	C, -78°C	Cyclohexen	[c]	< 1	8 (2.2:1)	2	3
CCl ₂ F ₂	B, -50°C	2-Methyl-2-buten	9	-	15 (2.3:1)	1 [d]	2 [d]
CCl ₂ F ₂	B, -50°C		12 [e]	-	12 [e] (1.5:1)	-	1

Alkyl/Halogen-Substitution an Carbenen (Carbenoiden): ein Zugang zu neuen Cyclopropan-Derivaten

Von Manfred Schlosser und Le Van Chau^[*]

Chlordifluormethan und Dichlordifluormethan liefern mit Methyl-lithium eine kurzlebige Zwischenstufe (Carben, Carbenoid oder Carbenoid-Assoziat^[1]), die mit Olefinen Difluorcyclopropane (1) und – wenig – Chlorfluorcyclopropane (2) bildet.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser und Dr. Le Van Chau
Organisch-chemisches Institut der Universität
Heidelberg, Im Neuenheimer Feld
und Institut für experimentelle Krebsforschung am Deutschen
Krebsforschungszentrum, 69 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst unterstützt.

[1] Vgl. U. Burger u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1970, 3049, 3053, 3057; L. Friedman, R. J. Honour u. J. G. Berger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4640 (1970); M. Schlosser u. G. Heinz, Chem. Ber. 103, 3543 (1970), dort weitere Lit.

[2] Nucleophile Verdrängung von Halogen aus Carbenen oder Carbenoiden durch Organolithium-Verbindungen: G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1003 (1961); 85, 99 (1963); O. M. Nefedov, V. I. Shiryayev u. A. S. Khachaturov, Zh. Obshch. Khim. 35, 509 (1965); Chem. Abstr. 63, 517e (1965); O. M. Nefedov, V. I. Shiryayev u. A. D. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 32, 662 (1962); Chem. Abstr. 57, 14 971g (1962); W. L. Dilling, J. Org. Chem. 29, 960 (1964); G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967), speziell S. 21f; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967), speziell S. 47f.

[3] G. Wittig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 577, 26 (1952); G. Wittig u. E. Benz, Tetrahedron 10, 37 (1960).

[a] Siehe dazu die Arbeitsvorschrift, Varianten: A: Das Methyl-lithium wurde im Vakuum so weit wie möglich vom Äther befreit, sodann in Cyclohexen suspendiert und mit dem Halogenmethan versetzt; B: Die ätherische Methyl-lithium-Lösung wurde binnen 2 Std. zur Halogenmethan/Olefin-Mischung getropft; C: Wie B, aber Zutropfdauer auf 5 min herabgesetzt.

[b] D-Verh. = Diastereomerenverhältnis: Vermutlich überwiegt jenes Diastereomer, dessen Halogen-Atom die trans-Stellung zur größeren Zahl der vicinalen Alkyl-Reste einnimmt.

[c] Keine nachweisbaren Mengen (<0.3%).

[d] Strukturzuordnung lediglich aufgrund der gaschromatographischen Retentionszeiten getroffen.

[e] Nach saurer Hydrolyse als Keton isoliert.

Als Folgeprodukte lassen sich 1-Fluor-1-methyl-cyclopropane (3), 1-Chlor-1-methyl-cyclopropane (4) sowie 1,1-Dimethyl-cyclopropane (5) isolieren (s. Tabelle). Das Reaktionsschema ist soweit wie möglich vereinfacht.

Analog erhält man mit n-Butyllithium als Metallierungsmittel 1-Butyl-1-fluor-cyclopropane (z. B. aus Cyclohexen 6% syn- und anti-7-Butyl-7-fluor-norcaran). Mit Phenyllithium entsteht – vermutlich über α,α'-Difluorstilben – nur Tetraphenyl-äthylen. Drängt man jedoch die Stationärkonzentration der Organometall-Verbindung durch at-Komplex-Bildung mit Penta-phenylantimon zurück^[3], läßt sich ca. 1% Difluornorcaran nachweisen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 40 ml Dichlordifluormethan (oder Chlordifluormethan) und 120 ml Olefin, die bei 40 bis 50°C gehalten wird, tropft man binnen 15 min 0.20 mol der Lösung

einer Organolithium-Verbindung in Petroläther oder Diäthyläther. Dann läßt man das Reaktionsgemisch Raumtemperatur annehmen, wobei das überschüssige Halogenmethan gasförmig entweicht. Das Gemisch wird mit verdünnter Säure hydrolysiert, gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen der

niedrigsiedenden Anteile wird an der Drehbandkolonne, gegebenenfalls im Vakuum, fraktioniert. Die Reaktionsprodukte müssen meistens durch präparative Gaschromatographie nachgereinigt werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z 324]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchung der Selbstdiffusion kleiner Moleküle in einer hochmolekularen Umgebung

Von Robert Kosfeld^[*]

Die Selbstdiffusion ist eine translatorische Bewegung, bei der sich die Moleküle relativ zu ihrer nächsten Umgebung in einer beliebigen Richtung statistischen Gesetzmäßigkeiten gehorchend fortbewegen. Dieser molekularkinetische Prozeß hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ab, die die Struktur des betreffenden Systems bestimmen. Der charakteristische Parameter der Selbstdiffusion ist der Selbstdiffusionskoeffizient (SDK). Seine genaue Kenntnis als Funktion der Temperatur, des Druckes, der Teilchenkonzentration einzelner Komponenten und der Meßdauer erlaubt einen Einblick in die Struktur des untersuchten Systems.

Insbesondere ist die Untersuchung der translatorischen Bewegung kleiner Moleküle in einer polymeren Umgebung von Interesse, da sowohl zahlreiche synthetische als auch biologische Polymere niedermolekulare Verbindungen (etwa als Weichmacher) enthalten. Nun wird nicht nur das polymere Teilsystem einen Einfluß auf die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle haben, sondern auch die Lösungsmittelmoleküle ihrerseits werden die Eigenschaften des polymeren Teilsystems und seine Struktur wesentlich beeinflussen.

Zur Untersuchung derartiger molekularkinetischer Vorgänge haben wir in der Spin-Echo-Technik eine geeignete Methode. Sie bietet zur Bestimmung des SDK eine Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen Methoden. So werden z. B. die Moleküle oder auch Molekülteile hierbei gekennzeichnet, indem ihre präzedierenden Atomkerne eine bestimmte Phasenlage zueinander erhalten. Im Gegensatz zur Tracer-Methode wird hier das zu untersuchende System wesentlich weniger gestört, so daß die Meßergebnisse in besserer Annäherung die Vorgänge im ungestörten System widerspiegeln.

Auch können in Mehrkomponentensystemen, in denen mehrere Selbstdiffusionsprozesse stattfinden, die einzelnen Vorgänge unabhängig voneinander und gleichzeitig erfaßt werden.

Während die übliche Spin-Echo-Technik zur Bestimmung des SDK zeitlich konstante oder nach dem Vorgehen von Tanner und Stejskal^[1] impulsförmige Feldgradienten gleichen Vorzeichens verwendet, haben wir ein Verfahren mit alternierenden Feldgradientenimpulsen entwickelt^[2]. Diese Methode erlaubt es, den SDK im weiten Bereich zwischen $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zu bestimmen. Die kürzeste Diffusionszeit, die zur Zeit mit dieser Apparatur erfaßt wird, beträgt 80 μs . Bei der Anwendung gleichsinniger Gradientenimpulse wird eine minimale Diffusionszeit von etwa 2000 μs erreicht. Mit dieser Methode wurden z. B. diffusionszeitabhängige SDK-Messungen am System Glassintermembran-Benzol durchgeführt und der Effekt der behinderten Diffusion näher untersucht.

Ausführlicher wurde die Temperaturabhängigkeit des SDK von Polystyrol (PST) in einer Lösung mit 85.7 Mol-% deuteriertem Benzol untersucht. Zwischen 40°C und 100°C läßt sich der Diffusionsprozeß durch einen Arrhenius-Ansatz mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E = 3.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beschreiben. Für den Diffusionsprozeß bei reinem Benzol wurde die Aktivierungsenergie zu $\Delta E = 3.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

Der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des SDK von Benzol in vernetztem und unernetztem PST widmeten wir eine eingehendere Untersuchung. Eine Arrhenius-Darstellung

liefert auch für den SDK des Benzols sowohl in vernetztem als auch in unernetztem PST einen linearen Zusammenhang. Die Aktivierungsenergie steigt mit der Polymerkonzentration von $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis auf $12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in einem System, das noch 25 Gew.-% Benzol enthält. Die Konzentrationsabhängigkeit des SDK von Benzol genügt oberhalb von 60 Gew.-% Benzol einer einfachen Exponentialbeziehung. Eine Auswertung der Meßergebnisse nach der Doolittle-Fujita-Theorie^[3] erlaubt es, das relative freie, wirksame Volumen f und den SDK D_{so} des reinen PST zu bestimmen:

T (°C)	30	40	50	60	70
$f \cdot 100$	5.9	6.1	9.5	7.9	7.9
$D_{so} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$4.6 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$

T (°C)	80	90	100
$f \cdot 100$	8.6	9.6	10.1
$D_{so} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$4.6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7.3 \cdot 10^{-8}$

Aus druck- und temperaturabhängigen Volumenmessungen bei 90°C ermittelten andere Autoren^[4] für das freie Volumen einen Wert von 0.13. Hierbei wird als freies Volumen das gesamte Volumen, vermindert um das Volumen der Moleküle in dichtester Packung, angesehen. Nun ist hier anzumerken, daß durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen Polymer- und Benzolmolekülen ein zusätzliches Volumen beansprucht wird, das beim Selbstdiffusionsexperiment für die Benzolmoleküle nicht mehr zur Verfügung steht. Hierdurch kann – wenigstens qualitativ – der Unterschied der nach beiden Verfahren bestimmten freien Volumina erklärt werden.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß im Verlauf der Temperaturabhängigkeit des SDK vom reinen PST bei 50°C eine „Unstetigkeit“ beobachtet wird, die auf eine Umlagerung der Phenylkerne im PST zurückgeführt werden kann.

[GDCh-Ortsverband Bochum, am 26. November 1970]
[VB 265]

[*] Doz. Dr. R. Kosfeld
Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59

- [1] J. E. Tanner u. E. O. Stejskal, J. Chem. Phys. 42, 288 (1965).
- [2] B. Groß u. R. Kosfeld, Meßtechnik 7/8, 171 (1969).
- [3] A. K. Doolittle u. H. Fujita, Advan. Polymer Sci. 3, 1 (1961).
- [4] R. N. Haward, H. Breuer u. G. Rehage, Polymer Lett. 4, 375 (1966).

Kontinuierliche Emulsionspolymerisation

Von Heinz Gerrens^[*]

Mehrere technisch wichtige Kunststoffe wie Butadien-Styrol-Kautschuk oder Emulsions-Polyvinylchlorid werden heute in kontinuierlicher Emulsionspolymerisation hergestellt. Auch bei den Kunststoff-Dispersionen kann man erwarten, daß mit steigender Produktion ein zunehmender Teil in kontinuierlichen