

Verfahren erzeugt wird. Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kunststoffe und besonders der Dispersionen hängen stark von den Prozeßvariablen ab: für den Übergang zum kontinuierlichen Verfahren ist daher die Kenntnis der Reaktionskinetik besonders wichtig.

In einer Kaskade von drei praktisch vollständig durchmischten Rührkesseln für kontinuierlichen Betrieb wurde die Emulsionspolymerisation von Styrol und Methylacrylat untersucht^[1]. Teilchenzahl und stationäre Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wurden in Abhängigkeit von Emulgator- und Initiatorkonzentration, mittlerer Verweilzeit und Temperatur gemessen. Die Ergebnisse stimmen beim Styrol relativ gut mit einer Theorie von *Gershberg* und *Longfield*^[2] überein. Abweichungen beim Methylacrylat lassen sich qualitativ durch die relativ große Wasserlöslichkeit dieses Monomeren erklären, die die Teilchenbildung direkt aus der wäßrigen Phase und den Übertritt von Radikalen aus einem Latexteilchen in ein anderes begünstigt.

Nach einer Theorie von *Matsuura* und *Kato*^[3] können in einem isotherm und kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessel ein instabiler und zwei stabile stationäre Betriebszustände auftreten, wenn die untersuchte Reaktion autokatalytischen Charakter hat. Die Emulsionspolymerisation von Styrol zeigt bei bestimmten Bedingungen eine starke Selbstbeschleunigung durch Einwirkung des Trommsdorff-Effekts. Bei kontinuierlicher Re-

aktion in der dreistufigen Rührkesselskaskade wurden experimentell sechs stabile stationäre Betriebspunkte der Einzelreaktoren und drei stabile Betriebszustände der Gesamtkaskade gefunden^[4]. Ihre Daten stimmen sehr gut mit den Werten überein, die nach der diskontinuierlich gemessenen Zeit-Umsatz-Kurve theoretisch zu erwarten sind. Kurzfristige Erhöhung der Monomerenkonzentration läßt einen der Reaktoren vom einen zum anderen stabilen Betriebspunkt übergehen. Theoretisch sind bei einer Kaskade mit n Reaktoren maximal $n + n(n + 1)/2$ stabile und n labile Betriebspunkte der Einzelreaktoren sowie $n + 1$ stabile Betriebszustände der Gesamtkaskade möglich.

[Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 19. November 1970]
[VB 263]

[*] Dr. H. Gerrens

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ammoniaklaboratorium
67 Ludwigshafen

[1] H. Gerrens u. K. Kuchner, Brit. Polymer J. 2, 18 (1970).

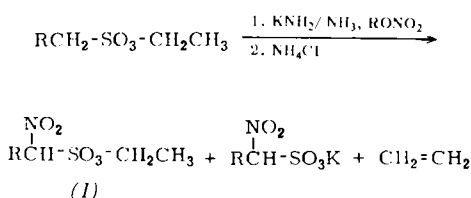
[2] D. B. Gershberg u. J. E. Longfield, Symp. Polymerization Kinetics Catalyst Systems, Part I: 54. Meeting, A.I.Ch.E., New York, 2.-7. Dez. 1961, Preprint.

[3] T. Matsuura u. M. Kato, Chem. Eng. Sci. 22, 171 (1967).

[4] H. Gerrens, K. Kuchner u. G. Ley, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

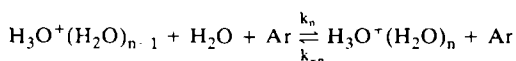
RUNDSCHAU

Die Synthese aliphatischer α -Nitrosulfonsäureester (1), einer neuen Verbindungsklasse, beschreiben *H. Feuer* und *M. Auerbach*. Aliphatische Sulfonsäureester reagieren mit KNH_2 und Alkylnitrat in flüssigem NH_3 unter Bildung von (1). Die Ester werden als einzige Verbindungen erhalten, wenn man die Neopentylester einsetzt. Bei Verwendung der Äthylester entsteht z. B. aus dem Butansulfonat nicht nur 1-Nitro-1-butansulfonsäure-äthylester, sondern auch das K-Salz der 1-Nitro-1-butansulfonsäure. Letztere Verbindung entsteht durch β -Eliminierung im Esterteil während der Nitrierung. Die Nitrierung wurde auch erfolgreich auf die Herstellung tertiärer α -Nitrosulfonsäureester übertragen.



/ 159. Meeting Amer. Chem. Soc. 1970, ORGN 101 / -Ma.
[Rd 288]

Bildung und Zerfall von Oxonium-Hydraten verfolgten *C. E. Young*, *D. Edelson* und *W. E. Falconer* in einem Ionen-Driftrohr mit angeschlossenem Flugzeit-Massenspektrometer. Argon-Wasser-Gemische mit 0.5–1.8% Wasserdampfpartialdruck wurden bei Gesamtdrücken von 0.6–3.0 Torr und 337° K untersucht. Die Analyse der in Abhängigkeit vom Druck im Driftrohr und von der Beschleunigungsspannung gemessenen Flugzeiten erlaubt Aussagen über die Kinetik der Reaktionen



Für $n = 1, 2, 3$ betrugen die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 6 \cdot 10^{-28}$, $k_2 = 6 \cdot 10^{-28}$ und $k_3 = 2 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen liegen in der Größenordnung $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. / J. Chem. Phys. 53, 4295 (1970)/-Hz.

[Rd 290]

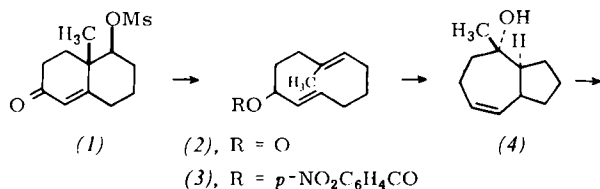
Die Photoleitfähigkeit von flüssigem Nitrobenzol untersuchten *G. Brière* und *F. Gaspard*. Die Autoren verwendeten zwei Versuchsanordnungen. In der einen wird unter dauernder Bestrahlung ($\lambda = 436 \text{ nm}$) die Zeitabhängigkeit des beim kurzzeitigen Anlegen einer Spannung meßbaren Stroms verfolgt; in der anderen Anordnung wird bei dauernd angelegter Spannung die Zeitabhängigkeit des Stroms beim An- oder Abschalten der Beleuchtung gemessen. Bei beiden Versuchen wird die Flüssigkeit gerührt. Der erste Versuch ergibt, daß sich nach einer Zeit von der Größenordnung 10^3 s ein Sättigungsstrom einstellt, der in weiten Grenzen unabhängig von der angelegten Spannung ist: in der Zeiteinheit verschwinden durch Rekombination ebenso viele Ionen wie photochemisch gebildet werden. Wählt man beim zweiten Versuch die Spannung hoch genug, so spielt für das Verschwinden der Ionen die Rekombination keine Rolle mehr, sondern nur noch die Entladung an den Elektroden. Aus der Kombination der Ergebnisse beider Versuche erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination $k_R = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und für die der Dissoziation $k_D = 5.8 \cdot 10^{-1}$. Zum Vergleich: Ionenrekombinationen in wäßriger Lösung gehen etwa 10^{10} -mal schneller. Zusätzlich zur Photodissoziation und Ionenrekombination machen sich auch irreversible Effekte bemerkbar. / Chem. Phys. Lett. 7, 537 (1970)/-Hz.

[Rd 291]

Dissoziationskonstanten von Wasser in Gemischen mit organischen Lösungsmitteln geben *E. M. Woolley*, *D. G. Hurkot* und *L. G. Hepler* an. Es wurden EMK-Werte von Zellen mit Glas- und Ag/AgCl-Elektroden in sauren und alkalischen Lösungen voneinander abgezogen; bei gleicher Zusammensetzung des Lösungsmittels und bei niedriger, ungefähr gleicher Ionenstärke in den beiden Lösungen kann man dann in guter Näherung die Diffusionspotentiale als gleich ansehen. Die $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte für Gemische von Wasser mit Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Äthylenglykol, Aceton und 1,4-Dioxan mit bis zu 60 Gew.-% organischer Komponente werden angegeben; sie steigen im allgemeinen mit steigendem Anteil an organischer Komponente, außer bei Glykol-Wasser-Mischungen. Die Sonderstellung des Glykols kann noch nicht exakt erklärt werden. / J. Phys. Chem. 74, 3908 (1970)/-Hz.

[Rd 292]

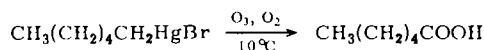
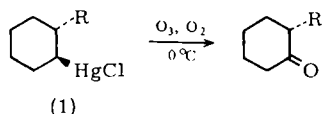
Eine neue Synthese von Hydroazulen durch stereochemisch selektive transannuläre Cyclisierung von Cyclodecadienyl-Derivaten geben J. A. Marshall und W. F. Huffman an. Das ungesättigte Ketomesylat (1) liefert mit Diboran in THF und anschließend mit NaOCH₃ in Methanol das Cyclodecadienol (2) (60% Ausbeute), Solvolyse des *p*-Nitrobenzoats (3) in Dioxan/Wasser das Hydroazulenol (4) (70%), das bei der Hydrierung des Alkohols (5) gibt. (5) wird auch aus *trans*-Hydroazulen erhalten.



J. Amer. Chem. Soc. 92, 6358 (1970) / -Ma.

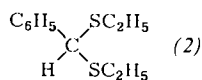
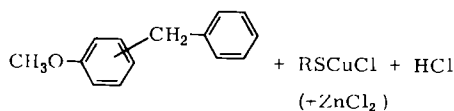
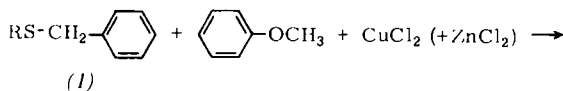
[Rd 284]

Die Ozonolyse organischer Quecksilberverbindungen untersuchten P. E. Pike, P. G. Marsh und W. L. Waters. Primäre und sekundäre Alkylquecksilberverbindungen wurden in CH₂Cl₂ bei ca. 0 °C ozonisiert. (1), R = OCH₃, und (1), R = H, gaben die entsprechenden Ketone (ca. 60% isoliert). (2) lieferte quantitativ *n*-Hexansäure. Eine intermediäre Aldehydstufe war nicht faßbar.



/ 159. Meeting Amer. Chem. Soc. 1970, ORGN 62 / -Ma.
[Rd 289]

Die Benzylierung aromatischer Verbindungen mit Benzylsulfiden in Gegenwart von CuCl₂ und CuCl₂-ZnCl₂ untersuchten T. Mukaiyama, K. Maekawa und K. Narasaka. Verbindungen des Typs (1) [z. B.: R = CH₃ (76% Ausbeute); 4,5 Dihydro-



2-thiazolyl (57%); 4-Pyridyl (79%)) und (2) reagieren mit aromatischen Verbindungen wie Anisol, *m*-Xylol, Toluol oder Benzol in Gegenwart von CuCl₂-ZnCl₂ (äquimolare Mengen) unter Bildung der Benzylderivate. Mit CuCl₂ allein werden nur niedrige Ausbeuten an Benzylierungsprodukt erhalten. CuCl₂ bildet mit den Sulfiden einen Komplex, der durch ZnCl₂, nicht aber durch AlCl₃, SnCl₄, FeCl₃ oder Äther-BF₃ aktiviert wird. /Tetrahedron Lett. 1970, 4669/-Ma.

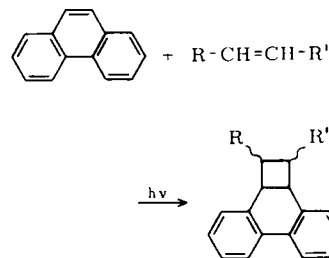
[Rd 293]

Pentafluorbenzolsulfenylchlorid (1) eignet sich nach P. Sartori und A. Golloch zur Einführung der Pentafluorphenylthiogruppe. Die Autoren stellten (1) auf einem neuen Weg durch Chlorierung von C₆F₅SH, C₆F₅SSC₆F₅ oder Hg(SC₆F₅)₂ in CCl₄ in über 90proz. Ausbeute dar. (1), Kp = 48 °C/1 Torr, ist

thermisch sehr beständig. Zwischen 700 und 750 °C geht es im strömenden System im Vakuum quantitativ in Chlorpentafluorbenzol und elementaren Schwefel über. (1) ließ sich zum Sulfchlorid oxidieren und z. B. mit Piperidin in das Sulfensäurepiperidid und mit NH₃ in Äther in das Amid C₆F₅S-NH-SC₆F₅ überführen. Mit KCN erhält man das Thiocyanat C₆F₅SCN. /Chem. Ber. 103, 3936 (1970)/-Ee.

[Rd 297]

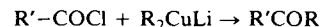
Photocycloaddition von Olefinen an Phenanthren beobachteten T. Miyamoto, T. Mori und Y. Odaira. Bestrahlung von Phenanthren unter N₂ bei Raumtemperatur in Gegenwart von a) *cis*-Dichloräthylen, b) *trans*-Dichloräthylen, c) Maleinsäure-dimethylester, d) Acrylnitril in Äther oder Äthanol mit einem Hg-Hochdruckbrenner führt zu Tetrahydrocyclobutaphenanthrenen (1). Die Addition tritt in 9,10-Stellung ein. In



den Beispielen a) und b) werden *cis,trans,trans*-, *cis,cis,cis*- und *cis,trans,cis*-Addukte in 22,7,3 bzw. 25,32,0,6% Ausbeute erhalten, bei c) entstehen 62% *cis*-Addukt und bei d) 78% *syn*- und 20% *anti*-Addukt. /Chem. Commun. 1970, 1598/-Ma.

[Rd 294]

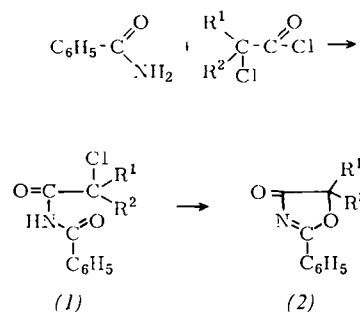
Methyl- und n-Alkylketone synthetisierten G. H. Posner und C. E. Whitten aus Carbonsäurechloriden und Li-Organocupper- Reagentien:



Die Reagentien werden durch Umsetzung von Methyl-, Äthyl- oder *n*-Butyllithium mit CuJ (Molverhältnis 2:1) in Äther bei 0 °C unter N₂ leicht erhalten, die Alkylierungen bei -78 °C mit 3 mol Cu-Reagens je mol Säurechlorid innerhalb 15 min vorgenommen. Funktionelle CO-Gruppen und Halogen-Atome der Säurechloride werden unter den extrem milden Bedingungen nicht angegriffen. Die Ausbeuten sind hoch. Beispiele: *n*-C₅H₁₁COCl, R = CH₃, 81%, R = *n*-C₄H₉, 79% Ausbeute; Cyclo-C₆H₁₁COCl, 86%, 80%; (C₆H₅)₂CHCOCl, 93%, 90%; tert.-C₄H₉COCl, 84%, 90%; 3,5-(CF₃)₂C₆H₃COCl, 92%, 75-80%; *p*-O₂NC₆H₄COCl, 50, -%. /Tetrahedron Lett. 1970, 4647/-Ma.

[Rd 295]

Eine neue Synthese von 4(5H)-Oxazolonen teilen Y. Shyam-sunder Rao und R. Filler mit. α -Chlor-diacylamine (1), hergestellt durch Erhitzen äquivalenter Mengen Benzamid und α -



Chlor-carbonsäurechloriden, geben bei Behandlung mit NaH in trockenem Benzol die 4(5H)-Oxazolone (2) in 50-70% Ausbeute. /Chem. Commun. 1970, 1622/-Ma.

[Rd 296]