

## Ermittlung der Radienverteilung von Polymerdispersionen an makroporösen Kieselgelen

Von Winfried Wunderlich, K.-F. Krebs und  
Friedhelm Eisenbeiß (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Die zur gelchromatographischen Trennung von Teilchen, z. B. dispergierten Polymeren, Zellbestandteilen, Viren und dgl. notwendigen Träger müssen entsprechend der Größe der zu trennenden Partikeln extrem weitporig und mechanisch stabil sein. Auf der Basis von Kieselgelen haben wir solche Materialien mit Porendurchmessern bis zu 25000 Å und enger Porenverteilung hergestellt<sup>[1]</sup>.

Auf diese Kieselgele wurden mehrere Polymerdispersionen, deren mittlere Teilchenradien (zwischen 150 und 2500 Å) elektronenmikroskopisch oder durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt waren, aufgegeben und die Elutionsvolumina der Bandenmaxima gemessen.

Beim Auftragen der Logarithmen der mittleren Teilchenradien gegen die entsprechenden Elutionsvolumina erhielten wir Zusammenhänge, wie sie auch bei der GPC von Polymeren (log M gegen  $V_e$ ) zu finden sind. Damit lassen sich die mittleren Radien und Teilchengrößenverteilungen unbekannter Dispersionen aus ihren gelchromatographischen Daten am gleichen System ermitteln. – Die Experimente wurden mit den für die Gelchromatographie üblichen Geräten durchgeführt.

[\*] Dr. W. Wunderlich  
Forschung der RÖHM GmbH  
61 Darmstadt  
Dr. K.-F. Krebs und Dr. F. Eisenbeiß  
Chemische Forschung der E. MERCK  
61 Darmstadt 2, Postfach 4119

[1] Von der E. MERCK zum Patent im In- und Ausland angemeldet.

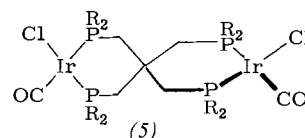
## Hydrido-halogeno-carbonyl-, Halogeno-carbonyl- und Halogeno-iridium-Komplexe eines vierzähligen Phosphans

Von Jochen Ellermann (Vortr.), Rainer Gerbeth und  
Kurt Geibel<sup>[\*]</sup>

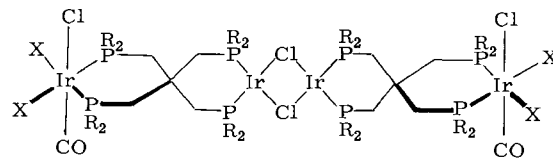
Der quadratische *trans*-Iridium(I)-Komplex  $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}] \langle (\text{PR}_3)_2 \rangle$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (1) entsteht im System  $\text{PR}_3/\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (2) mit  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (3) als Lösungs-, Carbonylierungs- und Reduktionsmittel<sup>[1]</sup>. Er interessiert als Modellschubstanz für die biologische  $\text{O}_2$ -Fixierung. Diese ist irreversibel, wenn man in (1) Cl gegen J austauscht. Ungeklärt ist, ob zu (1) analoge Iridium(I)-Komplexe mit *cis*-ständigen Organophosphangruppen existieren und ob sie ebenfalls  $\text{O}_2$  fixieren.

Setzt man (2) und  $\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2]_4$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (4), das aufgrund seines geminalen Systems zweizählig nur *cis*-koordinierend wirken kann<sup>[2]</sup>, im Molverhältnis 2:1 in (3) um, so erhält man nicht den erwarteten spirocyclischen Komplex (5), sondern den Hydrido-Komplex (6) [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 20.1$  ppm,  $^2J_{\text{trans H,P}} = 100$  Hz (Dublett), Beweis durch Spinentkopplung von  $^{31}\text{P}$ ; IR:  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{IrH}) = 2055$ , 1973  $\text{cm}^{-1}$ , 1965,  $\delta(\text{IrH}) = 795$ , 781  $\text{cm}^{-1}$ ]. Mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bildet (6) unter Eliminierung von  $\text{CH}_4$  den Jodo-Komplex (7) [IR:  $\nu(\text{CO}) = 2055$   $\text{cm}^{-1}$ ].

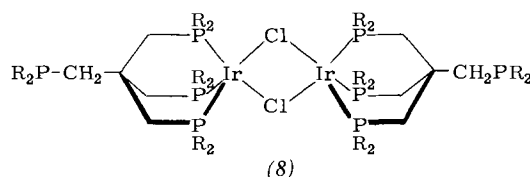
[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. R. Gerbeth  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Fahrstraße 17  
Doz. Dr. K. Geibel  
Institut für Organische Chemie der  
Universität Erlangen-Nürnberg



(5)



(6), X = H; (7), X = J



(8)

Bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:1 setzen sich (2) und (4) unter gleichen Reaktionsbedingungen zu (8) um, das von  $\text{CH}_3\text{J}$  an den beiden terminalen  $\text{PR}_2$ -Gruppen methyliert wird.

Diese Untersuchungen zeigen, daß das Reaktionsverhalten des Iridiums durch zwei *cis*-ständig koordinierte Phosphangruppen gänzlich verändert wird.  $\text{O}_2$ -fixierende Iridium-Komplexe sind bei derartigen Koordinationsverhältnissen nicht ohne weiteres zugänglich.

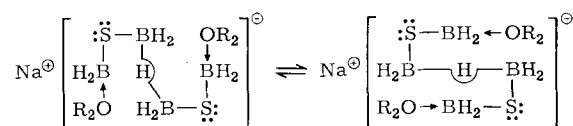
[1] L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).

[2] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).

## Über die Spaltung von Diboran(6) durch Alkalimetallsulfide und -polysulfide

Von H. H. Friese und Udo Engelhardt (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

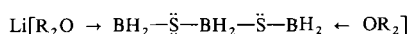
Diboran(6) reagiert in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit wasserfreiem Natriumsulfid unter unsymmetrischer Spaltung zu Natriumtetrahydridoborat und einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Na}[\text{B}_4\text{H}_9\text{S}_2 \cdot 2\text{OR}_2]$ , für die aufgrund von Bildungsweise, Molgewicht,  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und IR-Daten in Lösung eine tautomere Struktur angenommen wird:



Bei Einsatz von wasserfreien Sulfiden mit höherem Schwefelgehalt, z. B. Kaliumtetrasulfid, entstehen neben den besprochenen Produkten unter Wasserstoffentwicklung glasige Polymere oder Oligomere der Zusammensetzung  $[\text{S}(\text{BH}_2)_2 \cdot x\text{OR}_2]_n$ . Während elementarer Schwefel mit Diboran(6) auch unter drastischeren Bedingungen nicht

[\*] Dr. H. H. Friese  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg  
Dr. U. Engelhardt  
Anorganisch-Chemisches Institut der Freien Universität  
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

reagiert, bilden sich aus Octaschwefel und Lithiumtetrahydridoborat neben Lithiumsulfid Salze wechselnder Zusammensetzung, die mit Diboran(6) in Diäthyläther



als Hauptprodukt liefern.

### Kinetik und Mechanismus des Abbaus von Vinylpolymeren in fester Phase

Von D. H. Everett<sup>[\*]</sup>

Der Vortrag befaßt sich mit einer Untersuchung von Kinetik und Mechanismus der thermischen Zersetzung von Polyvinylidenchlorid und seinem Copolymer (Saran) mit Polyvinylchlorid in fester Phase. Es sollte geklärt werden, durch welche Reaktionen Chlorwasserstoff freigesetzt wird und wie sich die Struktur der Polymeren im Verlauf des Abbaus ändert. Wir fanden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern durch vorherige UV- oder  $\gamma$ -Bestrahlung sowie durch die chemische Natur der das Polymere umgebenden Gasphase merklich beeinflußt wird. Die Kinetik hängt ferner von morphologischen Faktoren ab. Anhand der beobachteten Kinetik werden mögliche Mechanismen für den Zersetzungsprozeß diskutiert. Die physikalischen Eigenschaften des resultierenden Kohlenstoffs hängen stark von den Abbaubedingungen ab; es wird versucht, Faktoren zu korrelieren, welche die Struktur des Kohlenstoffs beeinflussen.

[\*] Prof. Dr. D. H. Everett  
School of Chemistry, University of Bristol  
Bristol BS 8 1TS (Großbritannien)

### Migration von Hilfsstoffen der Kunststoffverarbeitung aus Folien in Nahrungsfette und Fettsimulantien

Von Karl Figge<sup>[\*]</sup>

Zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Kunststoffverpackungen für Nahrungsfette wurde die Auswanderung der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verarbeitungshilfsstoffe Di-n-octyl[1- $^{14}\text{C}$ ]-zinn-dithioglykolsäure-2-äthyl-n-hexylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl[ $^{14}\text{C}$ ]-benzol (Ionox-330- $^{14}\text{C}$ ), Stearinsäure[1- $^{14}\text{C}$ ]-amid sowie -n-butylester aus Hart-PVC-, Polystyrol- (PS), Niederdruck-Polyäthylen- (ND-PE) und Hochdruck-Polyäthylen-Folien (HD-PE) untersucht.

Bisherige Ergebnisse: Der Übertritt eines Additivs aus einer Kunststoff-Folie in verschiedene Nahrungsfette wie Biskin, Margarine, Butter, Sonnenblumen- und Olivenöl ist annähernd gleich, der Übergang aus verschiedenen Kunststoffen in ein Nahrungsfett dagegen sehr unterschiedlich.

Als Fettsimulantien sind die Substanzen in Tabelle 1 geeignet.

Die in Tabelle 1 unter Extraktion für PVC aufgeführten Simulantien liefern für HD- und ND-PE viel zu hohe Extraktionswerte. Dasselbe gilt für n-Heptan bei PS und für Diäthyläther bei allen vier Kunststoffen.

[\*] Dr. K. Figge  
Unilever Forschungsgesellschaft mbH  
2 Hamburg-Altona, Behringstraße 154

Die Mengen der in Mono-, Di- und Triglyceride ausgewanderten  $^{14}\text{C}$ -markierten Additive und die Gewichtszunahmen der Prüffolien durchlaufen als Funktion der Länge

Tabelle 1. Fettsimulantien.

Kunststoff-Typ	unter den Bedingungen der	
	Migration (20°C/60 d)	Extraktion (65°C/5 h)
HD- und ND-PE	MCT [a]	—
PS	MCT, Paraffinöl, Methanol	Cocosfett
PVC	Tricaprin, HCFA-T [b]	Paraffinöl, n-Heptan

[a] Gemisch aus mittelkettigen Triglyceriden.

[b] Gemisch hydrierter, cyclischer Fettsäure-Triglyceride.

der Acylreste Maxima, die bei PVC und PS besonders ausgeprägt sind. Aufgrund dieser Ergebnisse stellten wir ein Fettsimulans her, das Triglyceride mit unterschiedlich lan-

Tabelle 2. Vergleich von Nahrungsfetten und Fettsimulans.

Additiv	Migrierte Additivmenge (%)			
	Biskin	Butter	Cocosfett	Fettsimulans
Ionox-330- $^{14}\text{C}$	2.1	3.1	2.5	3.1
Stearinsäure[1- $^{14}\text{C}$ ]-amid	5.2	7.1	5.6	7.6

gen Acylresten enthält und als Prüffett für alle Kunststoff-Typen geeignet ist, wie z. B. der Vergleich der Migrationswerte für zwei Additive aus PS in Nahrungsfette und Fettsimulans zeigt (Tabelle 2).

### Carbonylrhodium-tert.-Amin-Komplexe als Katalysatoren der Hydroformylierungsreaktion

Von Bernhard Fell (Vortr.), Anton Geurts und Edwin Müller<sup>[\*]</sup>

Bei Untersuchungen über die durch Carbonylisen-tert.-Amin-Komplexe katalysierte Alkoholsynthese nach Reppe aus Olefinen, Kohlenoxid und Wasser wurde gefunden, daß diese Reaktion durch sehr geringe Mengen cokatalytisch wirksamer Rhodiumverbindungen außerordentlich günstig beeinflusst werden kann. Erst dieses rhodiummodifizierte Katalysatorsystem ermöglicht eine erfolgreiche Übertragung der Synthese auf höhermolekulare Olefine. Die Ergebnisse mit der Reppeschen Alkoholsynthese regten weitere systematische Versuche mit Carbonylrhodium-tert.-Amin-Komplexe-katalysatoren bei der Hydroformylierung und anderen Olefinreaktionen an. So gelang es, mit erstmals und in reiner Form dargestelltem Hydrido-carbonyl-tris-(tribenzylamin)-rhodium(I) als Katalysator – ähnlich wie dies mit den von Wilkinson et al. beschriebenen entsprechenden Carbonylrhodium-tert.-Phosphan-Komplexen möglich ist – die Hydroformylierung oder auch Hydrierung eines Olefins bereits bei 1 atm Wasserdampfdruck und Normaltemperatur durchzuführen. Mit anderen Carbonylrhodium-tert.-Amin-Komplexen war eine direkte einstufige Oxoalkoholsynthese schon bei 70–80°C möglich.

[\*] Prof. Dr. B. Fell, Dr. A. Geurts und Dipl.-Chem. E. Müller  
Lehrstuhl und Institut für Technische Chemie und  
Petrochemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2