

Strukturuntersuchungen an Polymethylmethacrylat und Methylmethacrylat-Copolymeren in Lösung

Von W. Wunderlich (Vortr.) und D. Panke^[*]

An Lösungen von Copolymeren des Methylmethacrylates mit Methyl-, Äthyl- und n-Butylacrylat sowie n-Butylmethacrylat wurden Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen durchgeführt, ebenso an den entsprechenden Homopolymeren. Aus den Meßergebnissen wurden die ungestörten Dimensionen und das ausgeschlossene Volumen (Aceton, 20°C) berechnet. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Methoden zeigt, daß die Flory-Konstante Φ_0 bei

[*] Dr. W. Wunderlich und Dr. D. Panke
Röhm GmbH, Chemische Fabrik
61 Darmstadt, Postfach 4166

Copolymeren den für binäre Polymerlösungen berechneten und experimentell bestätigten Wert übersteigt. Das ist auch bei Lösungen von Polymethylmethacrylat in einem Mischlösungsmitte der Fall.

Bei der Berechnung der Kettenflexibilität (Persistenzlänge) von ternären Polymer-Systemen führen Viskositätsdaten offenbar zu irreführenden Werten. Es sollten allein die Ergebnisse von Streuexperimenten berücksichtigt werden.

Diese zeigen für die untersuchten Copolymeren an, daß die Flexibilität bei der Kombination eines α -substituierten Monomeren mit einem unsubstituierten geringer wird. Der Beitrag der Heterokontakte zum ausgeschlossenen Volumen kann quantitativ bestimmt und mit der Unverträglichkeit der entsprechenden Homopolymeren in Verbindung gebracht werden.

RUNDSCHEA

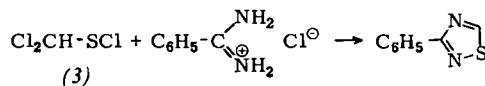
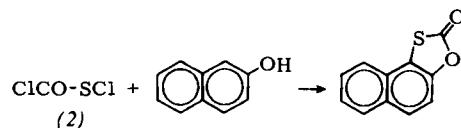
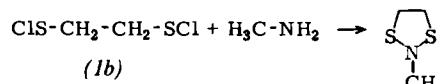
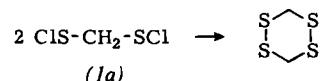
Die Stereochemie von Kobalt-Komplexen mit nichtstarren vierzähligen Liganden ist Gegenstand einer Übersicht von G. R. Brubaker, D. P. Schaefer, J. H. Worrell und J. I. Legg. Die behandelten Liganden sind Tetraamine und Dithiadiamine, deren koordinationsfähige Atome jeweils in einer geraden Kette liegen, sowie das Dianion der Äthylendiamin-N,N'-diessigsäure. Die Gewinnung von Stereoisomeren und deren Konfigurationsermittlung insbesondere durch Messung von Circular dichroismus und/oder Rotationsdispersion wird ausführlich behandelt. Die besondere Bedeutung der Kobaltkomplexe dieser Liganden beruht auf ihrer relativ hohen kinetischen Stabilität gegenüber Substitutionsreaktionen; daher bestehen Aussichten, die an den Kobaltkomplexen gewonnenen Erkenntnisse zur Konfigurationsermittlung von Komplexen anderer Übergangsmetalle heranziehen zu können, die nicht ohne weiteres isolierbar sind. [Complexes of Cobalt(III) with Flexible Tetradeinate Ligands. Coord. Chem. Rev. 7, 161-195 (1971); 102 Zitate]

[Rd 477 -H]

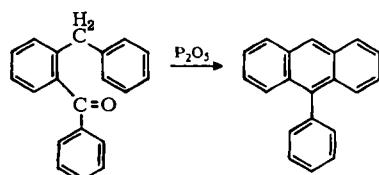
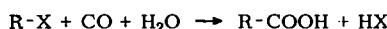
Außerdem sind Beckmann-Umlagerungen sowie Umlagerungen von Epoxiden in Ketone zu erwähnen. [Recent Developments in Organic Synthesis in Liquid Sulfur Dioxide. Synthesis 1971, 639-645; 56 Zitate]

[Rd 471 -M]

Über Substitutions- und Cyclisierungsreaktionen von Sulfenylhalogeniden berichtet zusammenfassend E. Kühle. Die Substitutionsreaktionen umfassen vor allem Sulfenylierungen von Hydroxyverbindungen, Sulfinsäuren, Thiolen, Aminen, NH-aciden Verbindungen, Organophosphorverbindungen, Grignard-Reagentien, aktiven Me-



Neuere Entwicklungen in der Synthese organischer Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxid behandelt N. Tokura in einer Übersicht. Die Reaktionen verlaufen über Carbenium-Ion-Zwischenstufen. Meist bildet SO_2 einen Charge-transfer-Komplex, in welchem es als Elektronen-acceptor oder Elektrophil wirkt. Typische Beispiele sind im Formelschema zusammengestellt.



thylen- und Methinverbindungen, Aromaten, Phenolen und N,N -Dialkylanilinen. Bis(sulfenylchloride) wie (1), ω -Chlorcarbonyl-sulfenylchloride wie (2) und substituierte Chlormethansulfenylchloride wie (3) erlauben Cyclisierungsreaktionen. Für einzelne Reaktionen werden Vorschriften angegeben. [One Hundred Years of Sulfenic Acid Chemistry. Substitution and Cyclization Reactions of Sulfenylhalides. Synthesis 1971, 617-638; 325 Zitate]

[Rd 470 -M]

Den Polykationen der VI. Gruppe, die in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden sind, ist eine Übersicht von *R. J. Gillespie* und *J. Passmore* gewidmet. Die seit 150 Jahren bekannte, ungewöhnliche Färbung der Lösungen von S, Se und Te in stark sauren Lösungsmitteln beruht nach neuesten Untersuchungen auf der Bildung mehratomiger Kationen, von denen mindestens neun charakterisiert und in Form kristalliner Verbindungen isoliert werden konnten. Besprochen werden u. a. Herstellung und physikalische Eigenschaften von Verbindungen mit O_2^{2+} , S_{16}^{2+} , S_8^{2+} , S_4^{2+} , Se_4^{2+} und Se_8^{2+} -Ionen sowie Te-Polykationen, außerdem die Struktur von Se_4^{2+} und Se_8^{2+} . Die große π - und kleine σ -Bindungsenergie von Sauerstoff begünstigt die Bildung von O_2^{2+} statt O_4^{2+} . Bei Schwefel ist es umgekehrt. Der stärker metallische Charakter von Tellur spiegelt sich in der Bildung von Te_n^{n+} wider. [Polyations of Group VI. Accounts Chem. Res. 4, 413–419 (1971); 69 Zitate]

[Rd 479 –M]

Molekulare Störungen der Gerinnung menschlichen Blutes behandelt in einer Übersicht *E. A. Beck*. Die Blutgerinnung ist ein komplizierter biochemischer Vorgang; Störungen der Thrombin- oder Fibrinbildung rufen Blutungszustände hervor. Angeborene Bluterkrankheiten beruhen auf einer Verminderung der Menge oder einer Strukturanomalie eines Gerinnungsfaktors. Die Untersuchung der Funktionsausfälle anomaler Fibrinogene deutet auf die Existenz zahlreicher Strukturvarianten hin, welche die Wechselwirkung mit Thrombin, die Fibrinpolymerisation oder die Fibrinstabilisierung unterschiedlich beeinflussen. Analoge Untersuchungen an den Gerinnungsfaktoren II, VII, VIII, IX, X und XIII sprechen ebenfalls für Strukturanomalien als Ursache der meisten Bluterkrankheiten. [Molecular Deficiencies of Human Blood Coagulation. Experientia 28, 1–7 (1972); 67 Zitate]

[Rd 481 –M]

Mit organischer Geochemie befaßt sich eine Übersicht von *J. R. Maxwell*, *C. T. Pillinger* und *G. Eglinton*. In der Erdkruste ist weitaus mehr Kohlenstoff als in der Biosphäre enthalten. Trotz des Alters der Sedimentgesteine von bis zu $3.5 \cdot 10^9$ Jahren lassen sich in ihnen biogene Substanzen wie Pristan, Phytan, Triterpenoide und Porphyrine nachweisen. Die Autoren gehen auf die Methoden zur Isolierung und Identifizierung der organischen Verbindungen aus geologischen Quellen sowie auf die Veränderungen der primär abgelagerten Verbindungen während des Überganges der Sedimente in feste Gesteine ein. – Extraterrestrische Vorkommen organischer Verbindungen werden ebenfalls diskutiert. [Organic Geochemistry. Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 571–628 (1971); 296 Zitate]

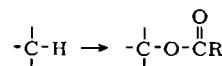
[Rd 488 –L]

Elektrochemische Messungen mit Amalgam-Elektroden stellen *H. P. Bennetto* und *A. R. Willmott* in einer Übersicht zusammen. Viele experimentelle Schwierigkeiten, die früher den Gebrauch dieser Elektroden einschränkten, konnten inzwischen überwunden werden. Neben einer historischen Einleitung und experimentellen Hinweisen enthält die Arbeit u. a. eine Diskussion der Anwendung solcher

Messungen auf zwei Spezialfälle: die Assoziation der Ionen in wässrigen Cadmiumchloridlösungen und die Solvatation von Alkalimetall-Ionen. [Electrochemical Measurements with Amalgam Electrodes. Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 501–520 (1971); 77 Zitate]

[Rd 485 –L]

Methoden zur einstufigen Einführung der Acyloxygruppe an Kohlenstoff mit organischen Peroxyverbindungen besprechen *D. J. Rawlinson* und *G. Sosnovsky*. Der Beitrag umfaßt Acyloxylierungen – mit und ohne Katalyse durch Übergangsmetall-Ionen – von Kohlenwasserstoffen, Äthern, Estern, Aldehyden, Ketonen, Amiden, Thioäthern,



Phenolen u. a. Geeignete Peroxyverbindungen sind z. B. Peroxyester, Hydroperoxide, Dialkylperoxide, Peroxsäuren, Diacylperoxide und Diarylperoxide. [One-Step Substitutive Acyloxylation at Carbon. Synthesis 1972, 1–28; 179 Zitate]

[Rd 482 –M]

Über die Wirkung polarer Substituenten auf die Ionisierung organischer Säuren berichten *P. D. Bolton* und *L. G. Hepler*. Nach Ansicht der Autoren muß außer den „inneren“ polaren und sterischen Effekten der Substituenten das Milieu berücksichtigt werden, in dem die Reaktion stattfindet. Nach einer Einführung in die Thermodynamik der Ionisierung werden Effekte polarer Gruppen auf die freie Energie der Ionisierung vor allem am Beispiel von ω -Aminosäuren, Chloressigsäure und ähnlichen Säuren sowie Phenol und substituierten Phenolen besprochen. Weitere Schlüsse werden aus den Entropiewerten gezogen. Durch solche Überlegungen und Messungen könnte eine theoretische Basis für die (empirische) Hammett-Gleichung geschaffen werden. [Polar Substituent Effects and the Ionization of Acids. Quart. Rev. Chem. Soc. 25, 521–532 (1971); 22 Zitate]

[Rd 486 –L]

Eine Analyse der Schwingungsspektren oktaedrischer Hexahalogenverbindungen führen *P. Labonville*, *J. R. Ferraro*, *M. C. Wall* und *L. J. Basile* durch. Aus den beobachteten Eigenfrequenzen werden mit Hilfe verschiedener Ansätze für die Form des innermolekularen Kraftfeldes Kraftkonstanten-Sätze berechnet. Die beste Anpassung der rückwärts aus den Kraftkonstanten berechneten Frequenzen an die beobachteten liefert ein modifizierter Orbital-Valenzkraftfeld-(MOVFF) Ansatz. Schließlich wird der Einfluß der Masse der schwingenden Atome und der Oxidationsstufe des Zentralatoms auf die Frequenzen sowie der Effekt nichtbindender Valenzelektronen (in Übergangsmetallverbindungen) diskutiert. [Force Fields for Octahedral Hexahalogen Molecules. Coord. Chem. Rev. 7, 257–287 (1972); 42 Zitate]

[Rd 490 –H]