

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 Mischlösungsmittel 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.

RUNDSCHEAUS

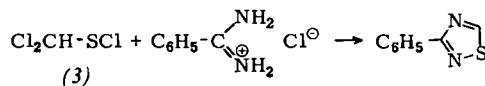
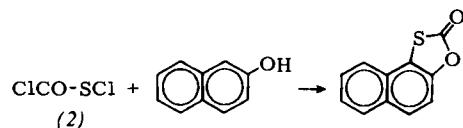
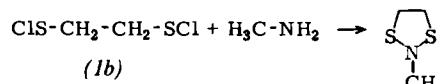
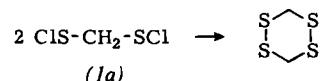
Die Stereochemie von Kobalt-Komplexen mit nichtstarren vierzähligen Liganden ist Gegenstand einer Übersicht von G. R. Brubaker, D. P. Schaefer, J. H. Worrell und J. I. Legg. Die behandelten Liganden sind Tetraamine und Dithiadiamine, deren koordinationsfähige Atome jeweils in einer geraden Kette liegen, sowie das Dianion der Äthylendiamin-N,N'-diessigsäure. Die Gewinnung von Stereoisomeren und deren Konfigurationsermittlung insbesondere durch Messung von Circulardichroismus 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]

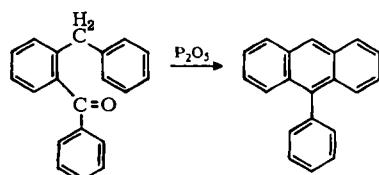
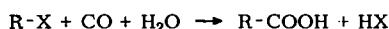
Außerdem sind Beckmann-Umlagerungen sowie Umlagerungen von Epoxiden in Ketone zu erwähnen. [Recent Developments in Organic Synthesis in Liquid Sulfur Dioxide. Synthesis 1971, 639-645; 56 Zitate]

[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]