

und 17% für C. Befindet sich die Thiooxo-Gruppe (=T) in II in 2-Stellung, so wird U gegenüber I etwas erhöht, während für die 4- und 4,6-Stellungen U verschwindend klein ist. Letztere Verbindungen wirken also als Inhibitoren (Stabilisierung der primär gebildeten Radikale durch die benachbarten T-Gruppen, dadurch Weiterreaktion am S unter Dimerisierung zu Disulfiden; ferner Bildung von schwerlöslichen Cu(I)-thioxobarbitursäuren).

O. Fuchs (Hofheim)

Pecka, J., P. Lopour u. M. Marek (Inst. makromol. Chem., Tschechoslovak. Akad. Wiss., Prag). **Über den Einfluß einiger Alkylhalogenide auf die durch Ti-Halogenide katalysierte Polymerisation des Isobutens.** (Makromol. Chem. **176**, 1725–1742, 1975.)

Isobuten (I) wurde in Heptan mit TiX_4 , wo $X=Cl, Br, J$, in Gegenwart von tert. Butylfluorid (II), n-Butylfluorid (III), Benzylfluorid (IV), Benzylchlorid (V) und Benzylbromid (VI) bei $-20^\circ C$ polymerisiert. Der I-Umsatz U steigt bei II in der Reihenfolge $X=Cl, Br, J$ und bei wachsendem [II] stark an; ähnlich wirkt IV. Bei III ist U geringer als bei II. Mit V und VI ist $U=0$. Aus genaueren Untersuchungen folgt, daß II–IV nicht als Kokatalysatoren wirken, sondern daß die I-Polymerisation durch katalytisch aktive Produkte, die durch Halogen-austausch zwischen $TiCl_4$ und II–IV entstanden sind, ausgelöst wird. Der Initiierungsmechanismus mit $TiCl_4 + IV$ wurde auf Grund der UV-spektroskopischen Untersuchung der Polymeren diskutiert. O. Fuchs (Hofheim)

Horanska, V., I. Lebec u. J. Barton (Polymer Inst., Slovak Acad. Sci., Bratislava, Czechoslovakia). **Radikalreaktionen, die durch Chelat-Komplexe von Übergangsmetallen initiiert werden.** 13. Mitt. Redoxpolymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von komplexbildenden Verbindungen. (Makromol. Chem. **176**, 1743–1751, 1975.)

Methylmethacrylat wurde in einer Methanol/Benzol-Lösung bei $70^\circ C$ in Gegenwart von Cupriacetat (I) + Aminoalkoholen (II) + Cumolhydroperoxid (III) polymerisiert. Als II dienten 2-Aminoäthanol (IIa), 2,2'-Iminodiäthanol, 2-Diäthylaminoäthanol, 2,2',2''-Nitrilotriäthanol, 1-Amino-2-propanol, 2-N-(2-Aminoäthyl)-aminoäthanol, 2-Dibutylaminoäthanol und 2,2'-N-Phenyliminodiäthanol. Eine Polymerisation findet nur bei gleichzeitiger Gegenwart von I+II+III statt. [I] sowie eine Variation von [I]/[IIa] sind ohne Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit V_0 . V_0 steigt mit [II] an. Die Aktivierungsenergie E ergibt sich zu ca. 16 kcal/Mol (Hinweis auf das Vorliegen eines komplizierten Anregungsmechanismus, Versuche zwischen 60 und 90°). Für die oben genannte Reihenfolge von II beträgt V_0 (in % Umsatz/Min): 0,33, 0,30, 0,32, 0,21, 0,34, 0,38, 0,26 und 0,22.

O. Fuchs (Hofheim)

Montaudo, G., M. Przybylski u. H. Ringsdorf (Inst. Organ. Chem., Univ., Mainz). **Untersuchungen von Polymeren im Massenspektrometer.** 5. Mitt. Fragmentierungsreaktionen oligomerer Oxy- und Thio-1,4-phenylene. (Makromol. Chem. **176**, 1753–1761, 1975.)

Die durch Elektronenstoß (15 eV) induzierte Spaltung wurde für folgende Verbindungen untersucht: $(Ph-(X-Ph)_mX-Ph)$ mit $X=O$ und $m=1-3$ bzw. $X=S$ mit $m=1-3$ bzw. $X=S_2$ mit $m=0$; $Ph-O-Ph-S-Ph$; $Ph-(O-Ph-S-Ph)_2O-Ph$; $Ph-CH_2-Ph-O-CH_2-Ph$; $Ph-(CH_2-Ph-O-Ph)_2CH_2-Ph$. Hierbei bedeuten $Ph=$ Phenyl- und $-Ph=$ 1,4-Phenylen. Die Bruchstücke wurden massenspektrometrisch analysiert. Bei den unzersetzten flüchtigen Verbindungen treten die Moleküle als intensivste Peaks auf, so daß eine eindeutige Identifizierung von thermischen Abbauprodukten möglich sein dürfte.

Die α -Spaltung zwischen X und dem C_6H_4 -Ladungszentrum ist für $X=S$ stärker als für $X=O$ ausgeprägt; sie ist für CH_2 -Brücken noch intensiver als für S.

O. Fuchs (Hofheim)

Montaudo, G., M. Przybylski u. H. Ringsdorf (Inst. Organ. Chem., Univ., Mainz). **Untersuchungen von Polymeren im Massenspektrometer.** 6. Mitt. Poly(oxy-1,4-phenylen), Poly(thio-1,4-phenylen) und Poly(dithio-1,4-phenylen). (Makromol. Chem. **176**, 1763–1776, 1975.)

Von Poly(oxy-1,4-phenylen) (I), Poly(thio-1,4-phenylen) (II) und Poly(dithio-1,4-phenylen) (III) wurde der thermische Abbau (Versuche bis zu $450^\circ C$) durch direkte Pyrolyse in der Ionenquelle des Massenspektrometers untersucht. Der elektronenstoßinduzierte Abbau wurde durch Verwendung einer Elektronenenergie von nur 15 eV weitgehend zurückgedrängt, so daß die thermischen Abbaumechanismen studiert werden konnten. Bei I liegt eine statistische Kettenspaltung vor; es wurden nur Bruchstücke mit OH- und C_6H_5 -Endgruppen gebildet. Die Zahl der thermischen Abbauprodukte ist bei II wesentlich geringer als bei I. Es wurden bei II nur oligomere α -Phenyl- ω -thio-Sequenzen gefunden, dagegen traten nur wenige Bruchstücke mit SH- und C_6H_5 -Endgruppen auf. Bei III wurden 31 Abbauprodukte festgestellt. Es wird gezeigt, daß durch eine temperaturprogrammierte Pyrolyse und die Verwendung eines Datensystems mehrere Abbaureaktionen direkt verfolgt werden können.

O. Fuchs (Hofheim)

Dawkins, J. V. u. M. Hemming (Imperial Chem. Ind., Ltd., Corporate Labor., The Health, Runcorn, Cheshire, England). **GPC mit vernetzten Polystyrol-Gelen und mit schlechten und Theta-Lösungsmitteln für Polystyrol.** 1. Mitt. Universelle Eichung für Cyclohexan bei $35^\circ C$. (Makromol. Chem. **176**, 1777–1793, 1975.)

Polystyrol (I) enger Molekulargewichtsverteilung, Fraktionen von Polydimethylsiloxan (II) und Proben von Polyisobutylene (III) wurden unter Verwendung von Chloroform (IV) und Cyclohexan (V) bei $35^\circ C$ an Polystyrolgel mittels GPC untersucht. IV ist für I–III ein gutes Lösungsmittel, V nur für II und III. $\log ([\eta]M)$ von II und III in V sowie von I und II in IV fällt je auf den beiden gleichen Geraden mit wachsendem Retentionsvolumen V_r ab; zwar liegt auch bei I in V ein linearer Abfall vor, doch ist die Abweichung von den vorgenannten Geraden um so größer, je höher V_r . Das Chromatogramm von I in V ist breiter als das in IV, wobei der Unterschied ebenfalls mit wachsendem V_r ansteigt. Das Verhalten von I wird darauf zurückgeführt, daß die Wechselwirkung zwischen I und dem Gel stärker als die zwischen I und V ist.

O. Fuchs (Hofheim)

Dawkins, J. V. u. M. Hemming (Imperial Chem. Ind., Ltd., Corporate Labor., The Health, Runcorn, Cheshire, England). **GPC mit vernetzten Polystyrol-Gelen und mit schlechten und Theta-Lösungsmitteln für Polystyrol.** 2. Mitt. Trennmechanismus. (Makromol. Chem. **176**, 1795–1813, 1975.)

Fortführung der im vorstehenden Referat beschriebenen GPC-Versuche, wobei nun die dort erhaltenen Ergebnisse zum Teil ergänzt und ausgewertet wurden. Zunächst wird für Polystyrol (I) gezeigt, daß bei der Elution an einem Polystyrol-Gel (II) ein Verteilungs- und ein Adsorptionsmechanismus vorliegen (infolge Adsorption von I an II, vgl. 1. c.). Für V_r (vgl. 1. c.) gilt: $V_r = V_0 + K_D K_p V_i$, wo V_0 = Volumen der Zwischenräume in II, V_i = Lösungsmittelvolumen in II, K_D = Verteilungskoeffizient für den sterischen Ausschuß (= Maß für den Volumbruchteil in II, der für I einer