

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 58. Mitteilung: H. MÜLLER, M. HESSE, P. WASER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **48**, 320 (1965).
- [2] M. HESSE, *Indolalkaloide in Tabellen*, Springer-Verlag, Heidelberg 1964.
- [3] H. KING, *J. chem. Soc.* **1949**, 955.
- [4] J. S. GROSSERT, J. M. HUGO, M. E. VON KLEMPERER & F. L. WARREN, *J. chem. Soc.* **1965**, 2812; K. BIEMANN, J. S. GROSSERT, J. M. HUGO, J. OCCOLOWITZ & F. L. WARREN, *ibid.* **1965**, 2814.
- [5] C. G. CASINOVI, G. B. MARINI-BETTÒLO & N. G. BISSET, *Nature* **193**, 1178 (1962); C. G. CASINOVI, I. GONZALES HUERTA, M. MAROTTA & G. B. MARINI-BETTÒLO, *Estratto dai Rendiconti dell'Istituto Superiore di Sanità* **27**, 75 (1964).
- [6] N. G. BISSET, *Chemistry & Ind.* **1965**, 1036.
- [7] H. BICKEL, E. GIESBRECHT, J. KEHRLE, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **37**, 553 (1954); H. BICKEL, H. SCHMID & P. KARRER, *ibid.* **38**, 649 (1955).
- [8] M. HESSE, W. V. PHILIPSBORN, D. SCHUMANN, G. SPITELLER, M. SPITELLER-FRIEDMANN, W. I. TAYLOR, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **47**, 878 (1964).
- [9] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 674 (1965).
- [10] G. B. MARINI-BETTÒLO, *Res. Progr. org.-biol. medicin. Chemistry* **1**, 209 (1964), und dort zitierte Arbeiten.
- [11] M. QUIRIN, J. LÉVY & J. LEMEN, *Ann. pharmac. franç.* **23**, 93 (1965).

2. Die Copolymerisation von Mischkristallen aus 3,3-Bis-chloromethyl-oxetan und 3-Äthyl-3-chloromethyl-oxetan mit Bortrifluorid-Gas

von Kurt Moser, Koichiro Hayashi, Seizo Okamura und Rudolf Signer

(14. VIII. 65)

In den letzten Jahren wurde in einer grossen Anzahl von Arbeiten eingehend gezeigt, dass sich die Monomeren nicht nur im flüssigen oder gelösten, sondern auch im kristallinen Zustand polymerisieren lassen. Vor allem durch Strahlungspolymerisation wurden sehr viele Ringverbindungen im festen Zustand polymerisiert. Es wurde gefunden, dass einige Phänomene dieser Festkörperpolymerisationen nicht allein vom chemischen Gesichtspunkt aus erklärt werden können, sondern dass sehr oft auch physikalische und kristallographische Effekte für das Verständnis der Polymerisationsmechanismen mitberücksichtigt werden müssen oder sogar im Vordergrund stehen.

Im Kristallgitter ist die Lage der einzelnen Molekeln streng fixiert, und eine Polymerisation ist deshalb nur in einer bestimmten kristallographischen Richtung möglich. Diese Annahme konnte zum Beispiel im Falle von Trioxan durch RÖNTGEN-Messungen eindeutig bewiesen werden [1]. Naturgemäss führen diese streng gerichteten Polymerisationen im Kristallgitter oft zu gut orientierten, kristallinen Produkten.

Die Kristallisationsbedingungen der Monomeren haben bei der Strahlungspolymerisation einen grossen Einfluss auf die Ausbeuten [2]. So ergeben gut ausgebildete

Kristalle, die durch sehr langsame Abkühlung erhalten wurden, wesentlich höhere Ausbeuten als kleine Kristallite (schnelle Abkühlung). Diese Verschiedenheiten werden einerseits durch die Anwesenheit von chemischen Verunreinigungen, andererseits aber auch durch Gitterfehlstellen erklärt.

Diese Eigentümlichkeiten der Festkörperpolymerisationen haben nun eine ganz besondere Bedeutung bei den Polymerisationen binärer Systeme, die Mischkristalle bilden. Wenn wir die obigen Erläuterungen auf diese Copolymerisationen übertragen, so muss die Zusammensetzung der Copolymerisate sowohl in bezug auf die Reihenfolge der Molekeln A und B als auch mengenmässig im Monomer-Mischkristall und im Copolymerisat gleich sein. Durch Strahlungspolymerisation von Mischkristallen der Oxetanderivate konnte auch diese Annahme praktisch bestätigt werden [3].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, in Analogie zu den Strahlungspolymerisationen im festen Zustand, ein geeignetes Mischkristallsystem katalytisch zu polymerisieren und die Zusammensetzung der Copolymerisate sowie den Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Ausbeuten zu untersuchen. Wie aus Schmelzkurven, aus RÖNTGEN-Untersuchungen und Thermoanalysen der Copolymerisate eindeutig ersichtlich ist, bilden die Oxetanderivate 3,3-Bis-chloromethyl-oxetan (BCMO) und 3-Äthyl-3-chloromethyl-oxetan (ECMO) eine lückenlose Mischkristallreihe mit statistischer Verteilung der Komponenten [3].

Experimentelles. – Die Oxetanderivate BCMO und ECMO wurden in üblicher Weise durch Synthese hergestellt [4]. Die Rohprodukte wurden durch wiederholtes Umkristallisieren und Destillieren über CaH_2 mehrmals gereinigt. Der Wassergehalt betrug ca. 50–60 ppm, und die gaschromatographische Untersuchung hat gezeigt, dass die Monomeren weniger als 10^{-6} Verunreinigungen enthalten. Die Mischkristalle von BCMO und ECMO verschiedener Zusammensetzung wurden im festen Zustand unter Einwirkung von Bortrifluorid-Gas polymerisiert, wobei wir die in Fig. 1 dargestellte Apparatur benutzten.

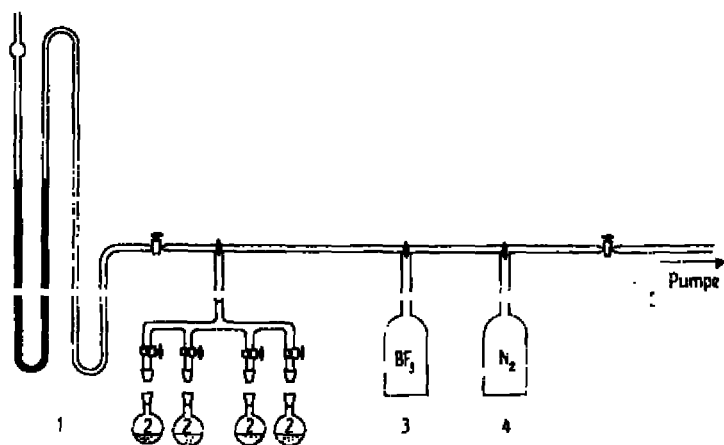


Fig. 1. Apparatur für die Polymerisation im festen Zustand mit BF_3 als Katalysator

- | | | |
|--------------------|---------------------|------------------------|
| 1 Manometer | 3 Bortrifluorid-Gas | 5 Pumpe zum Evakuieren |
| 2 Reaktionsgefässe | 4 Stickstoffbombe | |

Die Monomerkristalle wurden in die Reaktionsgefäße 2 (50-ml-Rundkolben) eingefüllt und die Apparatur mehrmals mit Stickstoff aus der Bombe 4 ausgespült und evakuiert. Die Katalysatorkonzentration wurde mit Hilfe des am Manometer 1 gemessenen Bortrifluorid-Partialdruckes bestimmt und betrug für alle Versuche ca. 20 mMol/l Gasmischung (BF_3/N_2). Das Bortrifluorid wurde der Bombe 3 entnommen. Die Experimente wurden in einer Kühlkammer bei -20° ausgeführt, um ein Schmelzen der Monomerkristalle zu verhindern. (Smp.: BCMO: $+19,0^\circ$ und ECMO: -7° .)

Resultate. – Die Polymerisationsumsätze sind relativ niedrig, und eine Sättigung wird bei ca. 4% erreicht, da die entstandenen dünnen Polymerhäute ein Eindringen des Katalysators verhindern. Auch hier spielen, wie oben bei der Strahlungspolymerisation bereits erläutert, die Kristallisationsbedingungen eine wichtige Rolle. Hingegen liegen die Verhältnisse bei der Festkörperpolymerisation mit Bortrifluorid-Gas gerade umgekehrt. Es zeigt sich nämlich, dass bei langsamer Kristallisation der Monomeren (gut ausgebildete Monomerkristalle mit relativ kleiner spezifischer Kristalloberfläche) der Umsatz klein ist. Die Umsätze steigen mit zunehmender spezifischer Oberfläche. Bei äusserst kleinen Kristallen tritt ein neues Verhalten auf: Die Polymerisationswärme bringt die Kristalle zum Schmelzen, wobei dann das Monomere fast momentan im flüssigen Zustand mit sehr grosser Ausbeute polymerisiert.

Die Zusammensetzung der Copolymerisate, die im festen Zustand mit Bortrifluorid-Gas erhalten werden, ist dieselbe wie in den Monomer-Mischkristallen. Die Resultate sind in Fig. 2 zusammengestellt:

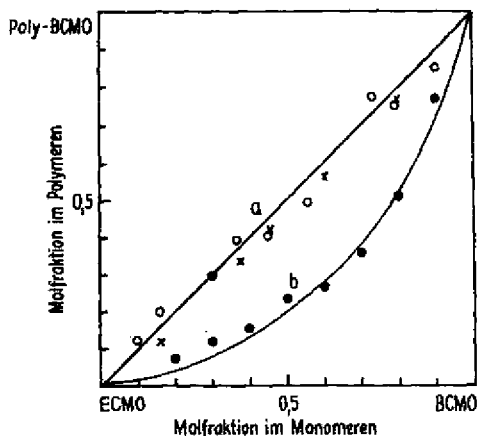


Fig. 2. Zusammensetzung der Copolymerisate

- x Elementaranalyse
- o • Infrarot-Messung
- o x Festkörperpolymerisation mit Bortrifluorid-Gas (Kurve a)
- Lösungspolymerisation in *n*-Hexan (2 Std. 20°C , Katalysator-Konz. 20 mMol $\text{BF}_3\text{OEt}_2/\text{l}$, Monomer-Konz. 2 Mol/l) (Kurve b)

Ganz analoge Resultate konnten bereits bei der Strahlungspolymerisation im festen Zustand gefunden werden. Im Gegensatz dazu ist bei der Lösungspolymerisation die Zusammensetzung nicht dieselbe wie in der Monomerlösung (Kurve b), was auf die verschiedenen Reaktivitätskonstanten zurückzuführen ist. Die Zusammensetzungen wurden durch Elementaranalysen und Infrarotmessungen bestimmt, und die Resultate stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Der Firma LONZA AG., im speziellen Herrn Dr. E. STIRNEMANN, dankt einer der Verfasser (K. M.) für die finanzielle Unterstützung, die die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

SUMMARY

3,3-Bis-chloromethyl-oxetane and 3-ethyl-3-chloromethyl-oxetane form a solid solution and copolymerize in the solid state with BF_3 gas. It has been shown that the composition of the copolymers obtained is the same as that of the initial comonomers. Similar results had already been obtained by γ -irradiation. The conversion is remarkably influenced by the size of the comonomer crystals.

Department of Polymer Chemistry
Kyoto University, Kyoto (Japan)

Institut für allgemeine
und spezielle organische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. OKAMURA, K. HAYASHI & Y. KITANISHI, *J. Polymer Sci.* 58, 925 (1962).
 [2] K. HAYASHI & S. OKAMURA, *Makromol. Chem.* 47, 230 (1961).
 [3] K. HAYASHI, H. WATANABE & S. OKAMURA, *Polymer Letters* 1, 397 (1963).
 [4] T. W. CAMPBELL, *J. org. Chemistry* 22, 1029 (1957); A. C. FARTHING, *J. chem. Soc.* 1955, 3648; S. F. MARRIAN, *Chem. Reviews* 43, 149 (1948).

3. Das Fehlen der «pairing»-Eigenschaften in den MOs nicht-alternierender Systeme und seine Auswirkung auf die ESR.-Spektren ihrer Radikal-Ionen [17]

von F. Gerson und J. Heinzer

(4. IX. 65)

Für die Radikal-Anionen und die Radikal-Kationen, welche durch Aufnahme bzw. Entzug eines π -Elektrons aus alternierenden Kohlenwasserstoffen gebildet werden, sagt das HÜCKEL'sche MO-Modell (HMO) gleiche Spinpopulationen voraus¹⁾. Es ist dies eine Folge der «pairing»-Eigenschaften der HMOs solcher alternierender Systeme [2]: Die Quadrate der LCAO-Koeffizienten $c_{J\mu}$ und $c_{-J\mu}$ zweier HMOs Ψ_J und Ψ_{-J} , deren Eigenwerte ϵ_J und ϵ_{-J} symmetrisch zum Niveau α liegen ($\epsilon_J = \alpha + w_J\beta$; $\epsilon_{-J} = \alpha - w_J\beta$), sind gleich. Insbesondere gilt diese Relation für die Quadrate $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ des untersten antibindenden HMOs Ψ_a bzw. des obersten bindenden HMOs Ψ_b , welche in der HÜCKEL'schen Näherung den Spinpopulationen ρ_μ^\ominus (Radikal-Anion) bzw. ρ_μ^\oplus (Radikal-Kation) entsprechen.

In den HMOs nicht-alternierender Systeme fehlen hingegen die «pairing»-Eigenschaften, so dass die Quadrate $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ der beiden interessierenden HMOs Ψ_a und Ψ_b verschieden sind. Auf Grund des HMO-Modells werden deshalb für das Radikal-

¹⁾ Die HMO-Aussage behält ihre volle Gültigkeit auch für verfeinerte MO-Verfahren, welche die Elektronenwechselwirkung explizit einführen, jedoch die ZDO-Näherung («zerodifferential overlap») nicht aufgeben [1].