

Daß bereits *Michaelis* und *Schenk* [132] durch Umsetzung von Diphenylamin mit $\text{PCl}_3/\text{ZnCl}_2$ (im Bombenrohr) und Hydrolyse ein Phenophosphazin-Derivat, das sekundäre Phosphinoxid (140) ($\text{Fp} = 214\text{--}216^\circ\text{C}$, Ausb. 40%), erhalten hatten, wurde später insbesondere durch *Häring* [133] bestätigt. Luftsauerstoff oxydiert (140) zur Phosphinsäure, mit Brom entsteht überraschend ein dibromsubstituiertes Produkt ohne Angriff am Phosphor!

Während Di-p-tolyläther mit $\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$ analog (140) zum Ringschluß fähig ist [76b], ist die unsubstituierte Phosphinsäure (140a) nur über die bereits thermisch erfolgende Cyclisierung von o-Phenoxyphenyl-dichlorphosphin zu erhalten [76a].

4. 1-Aza-4-phosphacyclohexan

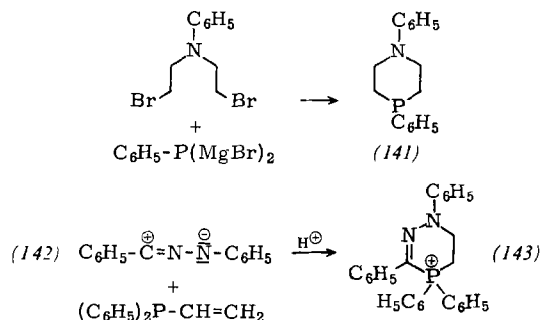
Die Anwendbarkeit der Methode II auch auf Fälle mit Heteroatomen in der Dibromalkan-Kette beweist die Synthese von 1,4-Diphenyl-1-aza-4-phosphacyclohexan (141) (farblose Kristalle; $\text{Fp} = 89\text{--}90^\circ\text{C}$) [134]. CH_3Br und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ greifen, die stärkere Nucleophilie des Phosphins betonend, nur am Phosphor an; nur in siedendem Methyljodid bildet sich ein thermisch sehr labiles Bis-Salz von (141). (141) ist bei Raumtemperatur gegen

[132] A. *Michaelis* u. A. *Schenk*, *Liebigs Ann. Chem.* 260, 1 (1890).

[133] M. *Häring*, *Helv. chim. Acta* 43, 1826 (1960).

[134] F. G. *Mann* u. I. T. *Millar*, *J. chem. Soc. (London)* 1952, 3039.

Luftsauerstoff praktisch stabil, d.h. im Vergleich zu 1-Phenyl-phosphorinan ist durch das N-Atom im Ring eine erhebliche Inaktivierung eingetreten.



Interessante Möglichkeiten, zu Phosphor-Heterocyclen zu kommen, versprechen Cycloadditionen an Vinylphosphine. Das 1,3-dipolare Nitrilimin (142) addiert sich an Triphenylphosphin zum Azo-phosphor-ylid; mit Diphenyl-vinylphosphin schließt (142) den Ring zu 1,3,4,4-Tetraphenyl-1,2-diaza-4-phosphonia-cyclohex-2-en-bromid (143) [114].

Die in dieser Übersicht aufgeführten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 1. März 1965 [A 463]

Sequenzverteilung in Copolymeren

Untersuchung der physikalischen Eigenschaften

VON PROF. DR. H. J. HARWOOD

INSTITUTE OF RUBBER RESEARCH, UNIVERSITY OF AKRON, AKRON, OHIO (USA)

Die physikalischen Eigenschaften von Copolymeren sind durch ihre Zusammensetzungen und durch die Verteilung der Monomersequenzen bestimmt. In einigen Fällen kann die Sequenzverteilung aus den physikalischen Eigenschaften des Copolymeren abgeleitet werden. Dies ist relativ einfach, wenn die Berechnungen auf „Blockzahlen“ (run numbers) basieren.

A. Einführung

Die Kenntnis der Struktur von Copolymeren kann für Studien über den Copolymerisationsablauf und über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Copolymeren wertvoll sein. Die chemischen Methoden zur Charakterisierung der Sequenzverteilung in Copolymeren und die Verwendung von „Blockzahlen“ (run numbers) [2] bei solchen Studien wurden in einer früheren Arbeit [1] beschrieben.

[1] H. J. *Harwood*, *Angew. Chem.* 77, 405 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 394 (1965).

[2] Die Blockzahl R ist definiert als die durchschnittliche Anzahl von Monomersequenzen (oder Blöcken), welche pro hundert Monomereinheiten in einer Copolymerkette vorhanden sind. Diese

In diesem Aufsatz sind die physikalischen Methoden zur Charakterisierung der Sequenzverteilung in Copolymeren zusammengestellt. Die beschriebenen Techniken werden auch zur Charakterisierung stereoregulärer Polymerer benutzt [4, 5].

Größe ist durch einfache Gleichungen mit der Copolymerzusammensetzung verknüpft und kann aus den physikalischen Eigenschaften der Copolymeren oder der Art und den Mengenverhältnissen ihrer Abbauprodukte [1, 3] berechnet werden. Die Blockzahl ist ein bequemer Parameter zur Charakterisierung der Sequenzverteilung.

[3] H. J. *Harwood* u. W. M. *Ritchey*, *Polymer Letters* 2, 601 (1964).

[4] C. E. H. *Bawn* u. A. *Ledwith*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 16, 361 (1962).

[5] W. R. *Krigbaum* in B. *Ke*: *Newer Methods of Polymer Characterization*, Interscience Publishers, New York 1964, Kapitel I.

B. Allgemeine Methoden zur Korrelierung der physikalischen Eigenschaften mit der Copolymerstruktur

Wenn die Größe einer physikalischen Eigenschaft (Extinktionskoeffizient, Molpolarisation, spezifisches Volumen usw.), die auf eine A-Einheit in einem A- und B-Einheiten enthaltenden Copolymeren zurückzuführen ist, von den Nachbarn der A-Einheit abhängt, dann können Messungen der Eigenschaft Informationen über die Sequenzverteilung in dem Copolymeren geben. Wenn nur die nächsten Nachbarn die A-Einheiten beeinflussen, wird der am Copolymeren gemessene Durchschnittswert der Eigenschaft P_{AV} durch Gleichung (a) gegeben, wobei f_{AAA} , f_{BAA} und f_{BAB} die Bruchteile von A-Einheiten in der Mitte von AAA-, AAB- (und

$$P_{AV} = f_{AAA} \cdot P_{AAA} + f_{BAA} \cdot P_{BAA} + f_{BAB} \cdot P_{BAB} \quad (a)$$

BAA-) bzw. BAB-Triaden bedeuten und wobei P_{AAA} , P_{BAA} und P_{BAB} die Größe der Eigenschaft P von A-Gruppen in diesen Triaden angeben. (Ähnliche Gleichungen mit mehr Gliedern werden benötigt, wenn die Stereochemie der Copolymeren berücksichtigt werden muß oder wenn die Eigenschaften von A-Einheiten von einer pentadischen oder noch größeren Umgebung abhängen.)

Weil f_{AAA} , f_{BAA} und f_{BAB} durch die Gleichungen (b), (c) und (d) mit der molaren Zusammensetzung des Copolymeren (% A und % B) und der Blockzahl R [1,3] verknüpft sind, können die experimentell bestimmten P_{AV} -Werte zur Berechnung von Blockzahlen verwendet werden, wenn P_{AAA} , P_{BAA} und P_{BAB} bekannt sind. Unglücklicherweise sind Bezugssysteme zur Ermittlung

$$f_{AAA} = \frac{(\% A - R/2)^2}{(\% A)^2} \quad (b)$$

$$f_{BAA} = \frac{R (\% A - R/2)}{(\% A)^2} \quad (c)$$

$$f_{BAB} = \frac{R^2}{4(\% A)^2} \quad (d)$$

von P_{BAA} und P_{BAB} schwierig zu erhalten, und es ist bisher auch noch nicht möglich, diese Größen theoretisch zu berechnen; in einigen Fällen können sie jedoch abgeschätzt werden.

Die Größe P_{AAA} kann aus Studien über das Homopolymere von A und die Größe P_{BAB} aus Studien über Copolymere mit wenig A-Einheiten erhalten werden. In solchen Copolymeren ($R \approx 2\% A$) liegen die A-Einheiten im wesentlichen isoliert vor ($f_{BAB} \approx 1,0$). Die Größe P_{BAA} kann aus den Eigenschaften von Copolymeren mit geringen B-Gehalten ($R \approx 2\% B$) abgeschätzt werden. Hier sind A-Einheiten sowohl in AAA- als auch in BAA-Triaden vorhanden, und es muß der Beitrag von A-Einheiten in AAA-Triaden berücksichtigt werden, ehe die Eigenschaften von A-Einheiten in BAA-Triaden abgeschätzt werden können. Die Korrektur ist leicht, denn der Anteil von A-Einheiten in der Mitte

von AAA- und BAA-Triaden beträgt $(1 - \% B / \% A)^2$ bzw. $2 (\% B) (\% A - \% B) / (\% A)^2$, wenn $R \approx 2\% B$.

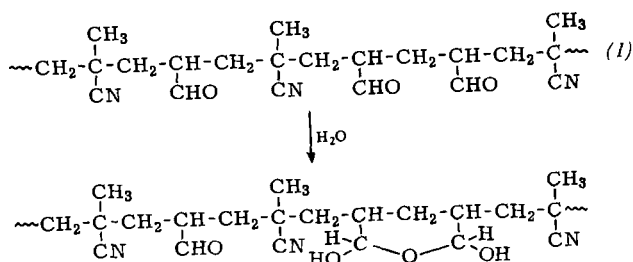
Bei einigen Copolymerisationen „widerstrebt“ eines der Monomeren(B), sich mit sich selbst zu verbinden (z. B. bei Styrol-Maleinsäureanhydrid); die Blockzahlen der erhaltenen Copolymeren sind der Zusammensetzung ($R = 2\% B$) sogar bei hohen B-Gehalten proportional, und die oben angegebenen Näherungen sind zuverlässig. In anderen Systemen kann man P_{BAA} und P_{BAB} nur empirisch Werte zuweisen, welche erlauben, P_{AV} mit berechneten Sequenzverteilungen in Beziehung zu setzen.

C. Infrarot-Absorptions-Studien

Ideale Voraussetzungen für die Messung der Sequenzverteilung durch physikalische Methoden sind gegeben, wenn die gemessene Eigenschaft nur auf Monomereinheiten in einer spezifischen Umgebung (z. B. $P_{AAA} = 0$, $P_{BAA} = 0$, $P_{BAB} \neq 0$) zurückzuführen ist.

Schulz, Kaiser und Kern [6] stellten fest, daß die Intensität der Carbonylbande von Acrolein-Methacrylnitril-(1) oder Methacrolein-Methacrylnitril-Copolymeren der Konzentration von Acrolein- oder Methacrolein-Einheiten, die Methacrylnitril-Nachbarn haben, direkt proportional ist, wenn die Copolymeren weniger als 66 Mol-% Acrolein- oder Methacrolein-Einheiten enthalten.

Die Ergebnisse wurden darauf zurückgeführt, daß zwei benachbarte Aldehydgruppen und Wasser zu cyclischen Einheiten reagieren, die nicht im Carbonylbereich absorbieren.



Bei Copolymeren mit maximal 95% Methacrolein kann die Intensität der Carbonylbande mit den berechneten Sequenzverteilungen korreliert werden, wenn man annimmt, daß 20% der Methacrolein-Einheiten in Sequenzen mit vier oder mehr solcher Einheiten frei (nicht cyclisiert) vorliegen.

Ang und Harwood [7] stellten fest, daß die Intensität der Phenylbande bei 700 cm^{-1} von Styrol(S)-Maleinsäureanhydrid(M)-Copolymeren nicht von der Sequenzverteilung ($P_{SSS} = P_{MSS} = P_{MSM}$) abhängt und sich deshalb für die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung eignet.

Dagegen hängt die Intensität der Phenylbande bei 760 cm^{-1} von der Sequenzverteilung ab; die relativen Intensitäten der Banden (I_{760}/I_{700}) werden mit abnehmendem Styrolgehalt in den Copolymeren kleiner (Abb. 1). Gleichung

[6] R. C. Schulz, E. Kaiser u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 76, 99 (1964).

[7] T. L. Ang u. H. J. Harwood, Amer. chem. Soc. Polymer Preprints 5(1), 306 (1964).

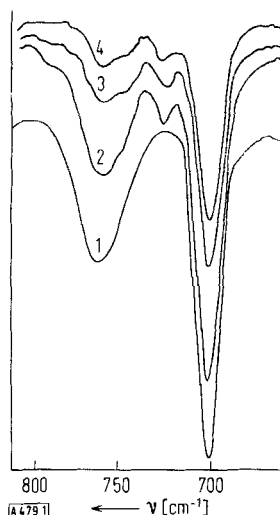


Abb. 1. Infrarotspektren von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.
Styrolgehalt: Spektrum 1:100; 2:64,6; 3:59,4; 4:50 Mol-% [7].

chung (e) verknüpft die relativen Intensitäten mit der Copolymerstruktur (a, b und c sind die Extinktionskoeffizienten der 760 cm⁻¹-Bande für Styroleinheiten in der Mitte von SSS-, MSS- bzw. MSM-Triaden, dividiert durch den Extinktionskoeffizienten der 700 cm⁻¹-Bande).

$$I_{760}/I_{700} = a \cdot f_{SSS} + b \cdot f_{MSS} + c \cdot f_{MSM} \quad (e)$$

Der Koeffizient a (0,295) wurde aus Polystyrol-Spektren berechnet. An Copolymeren mit niedrigen Maleinsäureanhydrid-Gehalten ($f_{MSM} \approx 0$) zeigte sich, daß b nahezu gleich a war. Der Koeffizient c, der aus Spektren von Copolymeren mit überwiegend isoliert stehenden Styroleinheiten erhalten wurde ($f_{MSM} \approx 1,0$), betrug $\approx a/2$ (0,181). Aus diesen Ergebnissen und mit der Forderung, daß $f_{SSS} + f_{MSS} + f_{MSM} = 1$, wurde Gleichung (f) abgeleitet.

$$f_{MSM} = \frac{a - I_{760}/I_{700}}{a - c} = \frac{0,295 - I_{760}/I_{700}}{0,114} \quad (f)$$

Wenn man annimmt, daß die Maleinsäureanhydrid-Einheiten in den Copolymeren der Abbildung 1 im wesentlichen isoliert vorliegen ($r_M \approx 0$), können die Blockzahlen ($R = 2\% M$) und f_{MSM} -Werte (Gleichung (g)) aus der Zusammensetzung errechnet werden (Tabelle 1).

$$f_{MSM} = \frac{R^2}{4\% S^2} = \left(\frac{\% M}{\% S} \right)^2 \quad (g)$$

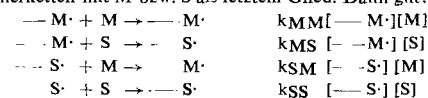
quenzen verschiebt, wie der Vinylidendichloridgehalt im Copolymeren ansteigt. Der Autor schloß, daß die CH-Deformationsschwingungen von Vinylchlorideinheiten bei 1247, 1235 und 1197 cm⁻¹ auftreten, wenn VC-VC-VC, VDC-VC-VC bzw. VDC-VC-VDC-Triaden vorliegen. Die drei Absorptionsbanden überlappten sich beträchtlich, und es mußten die Absorptionskoeffizienten von VC-Einheiten in den drei Umgebungen für jede Wellenlänge berechnet werden.

Tabelle 1. Sequenzverteilung bei Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren [7].

Ausgangsmischung	Copolymeres	I_{760}/I_{700}	f_{MSM} gef.	f_{MSM} ber.
Styrol [Mol-%]				[a] [b]
100,0	—	0,295	—	—
99,7	86,3	0,292	0,02	0,03 0,02
99,0	76,0	0,276	0,13	0,10 0,12
98,0	64,6	0,246	0,34	0,30 0,26
95,2	59,4	0,215	0,56	0,47 0,52
90,9	55,3	0,190	0,73	0,65 0,71
50,1	(50)	0,151	—	—
21,3	(50)	0,153	—	—
12,3	(50)	0,150	—	—

[a] Errechnet aus der Copolymerzusammensetzung (Gleichung (g)).

[b] Errechnet aus der Ausgangszusammensetzung ($\% S_f$ und $\% M_f$) für niedrige Umsetzungsgrade nach der Gleichung (d) und den Gleichungen (g'), die die Blockzahl und die Copolymerenzusammensetzung ergeben ($r_S = 0,019$; $r_M = 0,00$). r_S und r_M sind die Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren S bzw. M. —M— und —S— seien wachsende Copolymerketten mit M bzw. S als letztem Glied. Dann gilt:



$$r_S = \frac{k_{SS}}{k_{SM}} \quad r_M = \frac{k_{MM}}{k_{MS}}$$

$$R = 200 / (2 + r_S \cdot \% S_f / \% M_f + r_M \cdot \% M_f / \% S_f)$$

$$\frac{\% S}{\% M} = \frac{\% S_f}{\% M_f} \cdot \frac{r_S (\% S_f / \% M_f) + 1}{r_M (\% M_f / \% S_f) + 1} \quad (g')$$

Durch Messung der Absorption von Copolymeren bei den drei Wellenlängen und durch die Verwendung von drei Gleichungen der Form (a), die gleichzeitig gelöst wurden, ermittelte Enomoto die Mengen an VC-Einheiten, die in den drei Triaden der Copolymeren vorhanden waren. Seine Ergebnisse, — ausgedrückt in unserer Terminologie — zeigt Tabelle 2. Die Ergebnisse stimmen

Tabelle 2. Sequenzverteilung bei Vinylchlorid-Vinylidendichlorid-Copolymeren [8].

Ausgangsmischung Vinylchlorid	Copolymeres [Mol-%]	Umsatz [%]	$f_{VDC-VC-VDC}$	$f_{VC-VC-VC}$	R_{AV} [a]	R_{ber} [b]
28,0	10,6	1,1	1,00	—	21	19
40,0	16,5	1,6	1,00	—	33	29
51,0	22,0	1,1	0,75	—	38	37
61,0	31,5	0,9	0,58	—	46	43
70,0	39,2	1,1	0,48	0,07	55	51
78,5	49,0	1,4	0,31	0,33	[c]	55
86,3	61,0	1,6	0,19	0,38	46	73
93,3	76,2	2,8	—	0,83	14	28

Enomoto [8] stellte fest, daß die Deformationsschwingung der tertiären CH-Gruppen von Vinylchlorideinheiten in Vinylchlorid (VC)-Vinylidendichlorid (VDC)-Copolymeren sich in dem Maße zu niedrigeren Fre-

[a] Durchschnittswerte, die aus der gemessenen Verteilung der Triaden und aus der Copolymerzusammensetzung abgeleitet sind.

[b] Berechnet für die zu Beginn entstehenden Copolymeren aus der Zusammensetzung der Monomermischung, wobei für $r_{VC} \approx 0,2$ und für $r_{VDC} = 3,2$ angenommen wurde.

[c] Erhaltene Werte: 55, 75, 41.

[8] S. Enomoto, J. Polymer Sci. 55, 95 (1961).

ungefähr mit den berechneten Sequenzverteilungen überein, obgleich *Enomoto* die Kopf-Kopf-Bindungen vernachlässigt, die in solchen Copolymeren vermutet werden (siehe Abschnitt E). Die CH-Deformations-schwingung von Vinylbromideinheiten in Vinylbromid-Vinylidendichlorid-Copolymeren hängt ebenfalls von der Umgebung ab [8].

Germar untersuchte kürzlich die Infrarotabsorption von Vinylchlorid(VC)-Vinylidendichlorid(VDC)-Copolymeren zwischen 1390 und 1440 cm^{-1} [8a]. Die Absorptionen bei 1405, 1420 und 1434 cm^{-1} entsprachen Methylengruppen in $-\text{CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CCl}_2-$, $-\text{CHCl-CH}_2\text{-CCl}_2-$ bzw. $-\text{CHCl-CH}_2\text{-CHCl-}$ Sequenzen. Die relativen Intensitäten der Banden waren also ein Maß für die relativen Anteile an VDC-VDC-, VC-VDC- und VC-VC-Bindungen im Polymeren. Diese Werte stimmten ausgezeichnet mit Werten überein, die aus der Zusammensetzung der Ausgangsmischung und den Werten 0,20 für r_{VC} und 3,2 für r_{VDC} nach den Gleichungen (a) bis (c) im ersten Teil des Aufsatzes [1] berechnet wurden.

In einer ähnlichen Untersuchung charakterisierten *Oswald* und *Kubu* [9] chloriertes Polyäthylen durch seine Infrarotspektren. Aus der Intensität der Banden zwischen 1400 und 1475 cm^{-1} (CH_2 -Biegungsschwingung) wurde der Anteil von Methylengruppen im Zentrum von $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-}$ und $-\text{CHCl-CH}_2\text{-CHCl-}$ Triaden bestimmt.

Wenn man die chlorierten Polymeren als Terpolymere aus Äthylen, Vinylchlorid und symmetrischem Dichloräthylen betrachtet, können die Infrarot-Ergebnisse auch zu einer beachtlich genauen Voraussage der Einfrier-temperaturen für die Polymeren verwendet werden. CCl_2 -Einheiten wurden nicht nachgewiesen. *Nambu* [10] sowie *Fuchs* und *Louis* [11] fanden in chlorierten Polyvinylchloridproben ebenfalls kein CCl_2 . *Germar* veröffentlichte eine IR-spektroskopische Untersuchung der Mikrostruktur von chloriertem Polyvinylchlorid [11a]. Die Infrarotabsorption von Äthylencopolymeren zwischen 700 und 850 cm^{-1} kann Informationen über die Sequenzverteilung geben. Studien an Modellkohlen-

Tabelle 3. Methylenabsorption und dafür verantwortliche Sequenzen in Äthylencopolymeren.

$-(\text{CH}_2)_n-$	ν [cm^{-1}]	Sequenz
$(\text{CH}_2)_1$	815	$\text{CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{-CHR}$ (2)
$(\text{CH}_2)_2$	751	$-\text{CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR-CH}_2-$ (3a) oder $-\text{CHR-CHR-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR-CHR-}$ (3b)
$(\text{CH}_2)_3$	733	$-\text{CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR-}$ (4)
$(\text{CH}_2)_4$	726	$-\text{CH}_2\text{-CHR}(\text{CH}_2)_4\text{CHR-CH}_2-$ (5a) oder $-\text{CHR-CHR}(\text{CH}_2)_4\text{CHR-CHR-}$ (5b)
$(\text{CH}_2)_{>4}$	722	$-\text{CH}_2\text{-CHR}(\text{CH}_2)_{>4}\text{CH}_2\text{-CHR-}$ (6)

[8a] *M. Germar*, Makromolekulare Chem. 84, 36 (1965).

[9] *H. J. Oswald* u. *E. T. Kubu*, Soc. Plastics Engrs. Trans. 3, 168 (1963).

[10] *K. Nambu*, J. appl. Polymer Sci. 4, 69 (1960).

[11] *W. Fuchs* u. *D. Louis*, Makromolekulare Chem. 22, 1 (1957).

[11a] *H. Germar*, Makromolekulare Chem. 86, 89 (1965).

[12] *H. L. McMurphy* u. *V. Thornton*, Analytic. Chem. 24, 318 (1952).

[13] *J. van Schooten*, *E. W. Duck* u. *R. Berkenbosch*, Polymer 2, 357 (1961).

[14] *G. Bucci* u. *T. Simonazzi*, J. Polymer Sci. C 7, 203 (1964).

wasserstoffen [12–14] zeigten, daß die Absorption der Methylengruppen hier von der Länge der Methylensequenzen abhängt. Die in diesem Bereich beobachteten Methylenabsorptionen und ihre Beziehung zu Strukturen in Äthylencopolymeren zeigt Tabelle 3.

In Copolymeren des Äthylens (E) mit Monomeren wie 2-Buten (B) [Sequenzen (3b) und (5b)] kann die Absorption bei 751 cm^{-1} ein Maß für die Zahl der Äthyleneinheiten in der Mitte von BEB-Triaden sein. *Natta* und Mitarbeiter [15] zitierten die starke Absorption solcher Copolymerer bei 751 cm^{-1} (13,29 μ) als Beweis für ihre stark alternierenden Strukturen.

Die Absorptionen bei 724 und 731 cm^{-1} , die bei mehreren Äthylen-Propylen-Copolymeren auftreten, wurden den Sequenzen (6) bzw. (4) zugeschrieben [16]. Die beobachteten relativen Intensitäten standen qualitativ mit den errechneten Sequenzverteilungen im Einklang, wenn man Reaktivitätsverhältnisse von 7,08 und 0,088 für Äthylen bzw. Propylen annahm. *Veerkamp* und *Veermans* [17] entwickelten eine Technik, um die Intensitäten dieser Absorptionsbanden genau zu messen. Unter der Annahme ähnlicher Extinktionskoeffizienten beider Banden wurde das Verhältnis von Methylen-einheiten in $(\text{CH}_2)_3$ und in längeren Methylensequenzen bei einer Anzahl von Copolymeren ermittelt. Diese Ergebnisse stimmten ungefähr mit theoretischen Werten (berechnet nach *Natta*) überein.

Vor kurzem sind $(\text{CH}_2)_2$ -Sequenzen in Äthylen-Propylen-Copolymeren untersucht worden [18]. Solche Sequenzen könnten bei der Schwanz-Kopf-Eingliederung von Propyleneinheiten in das Copolymere [Struktur (3a)] entstehen. *Bucci* und *Simonazzi* [14] konnten aus der Absorption bei 815, 752, 733 und 727 cm^{-1} die im Copolymeren vorhandenen Methylensequenzen quantitativ bestimmen (Abb. 2).

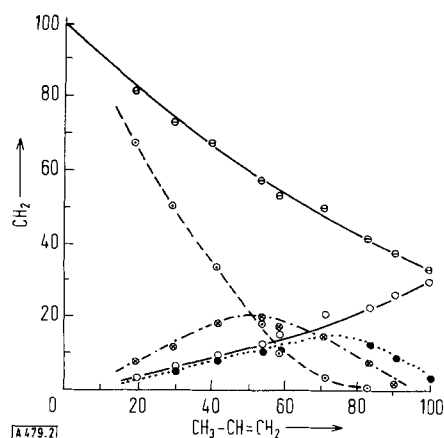


Abb. 2. $(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen in Äthylen-Propylen-Copolymeren [14].
○ $(\text{CH}_2)_1$; ● $(\text{CH}_2)_2$; ⊗ $(\text{CH}_2)_3$; □ $(\text{CH}_2)_4$; △ Gesamt- (CH_2) ;
diese Kurve wurde aus dem Propylengehalt der Copolymeren berechnet.
Ordinate: CH_2 im Copolymeren [Gew.-%].
Abszisse: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ im Copolymeren [Mol.-%].

[15] *G. Natta*, *G. Dall'Asta*, *G. Mazzanti* u. *F. Ciampelli*, Kolloid-Z. 182, 50 (1962).

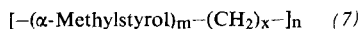
[16] *G. Natta*, *G. Mazzanti*, *A. Valvassori*, *G. Sartori* u. *D. More-ro*, Chim. e Ind. (Milano) 42, 125, 132 (1960).

[17] *Th. A. Veerkamp* u. *A. Veermans*, Makromolekulare Chem. 50, 147 (1961).

[18] *J. van Schooten* u. *S. Mostert*, Polymer 4, 135 (1963).

Copolymere aus Tetrafluoräthylen und Äthylen [19], Propylen [20] oder Isobutylen [21], die bei tiefen Temperaturen in Gegenwart ionisierender Strahlung hergestellt wurden, zeigen eine Infrarotabsorption, die sich stark von der Absorption der Homopolymeren unterscheidet. Offenbar haben die radiochemisch erhaltenen Polymeren weder Blockstruktur noch liegt ein Polymerengemisch vor; es wurde angenommen, daß sie eine alternierende Struktur haben.

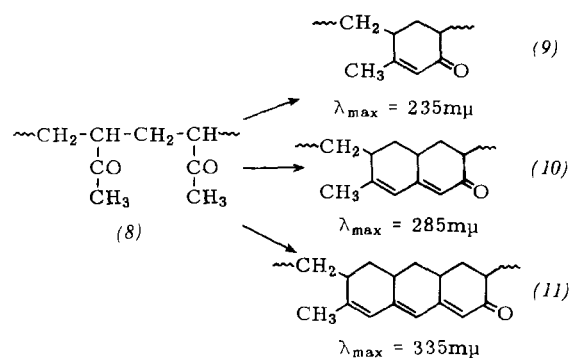
Yanagisawa [22] maß die Absorption mehrerer Styrolcopolymerer zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} sowie 500 und 650 cm^{-1} und schloß, daß eine starke Phenylabsorption (gekoppelt mit Gerüstschwingungen) bei 543 cm^{-1} nur dann auftritt, wenn durchschnittlich mehr als drei Styroleinheiten miteinander verbunden sind. Copolymere mit durchschnittlich kürzeren Styrolsequenzen zeigten Absorptionen bei höheren Frequenzen. Diese Ergebnisse deuten an, daß die 543 cm^{-1} -Bande ein Maß für SSS-Strukturen sein könnte und daß Banden bei höheren Frequenzen für andere styrolzentrierte Triaden gefunden werden könnten. In ähnlicher Weise verschiebt sich die Polystyrol-Absorptionsbande bis 1068 cm^{-1} bei Copolymeren mit niedrigen Styrolgehalten nach ungefähr 1075 cm^{-1} . Die Polymethylmethacrylat-Banden bei 1191 und 1148 cm^{-1} verschieben sich bei Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren ebenfalls zu höheren bzw. niedrigeren Frequenzen. Das Ausmaß der Verschiebungen hängt von der durchschnittlichen Sequenzlänge der Methylmethacrylateinheiten ab. Ähnliche Eigenschaften zeigen Styrol-Äthylmethacrylat-Copolymere. Shirakawa, Yamazaki und Kambara [23] stellten durch ionische Polymerisation α -Methylstyrol-Methylen-Blockpolymere (7) mit vorgegebenen Sequenzlängen her. Die Intensität vieler Infrarotbanden (600–1300 cm^{-1})



dieser Copolymeren ändert sich mit der Länge der α -Methylstyrolsequenzen. Die Spektren von α -Methylstyrolblöcken in Copolymeren stimmten im wesentlichen mit den Spektren von Poly- α -methylstyrolproben vergleichbarer Größe überein. Diese Autoren schlossen, daß die Intensität planarer CH-Deformationen monosubstituierter Benzolringe mit steigender Anzahl von α -Methylstyroleinheiten in einer Sequenz zunimmt. Das Gegenteil scheint für nichtplanare Deformationen zuzutreffen.

D. Ultraviolett-Absorptions-Studien

Wenn Polymethylvinylketon (8) im Vakuum auf 250 °C erhitzt wird, verfärbt es sich langsam, weil sich die Strukturen (9)–(11) bilden. Hay [24] schloß aus der Kinetik dieses Prozesses, daß die Cyclisierung regellos ist, und sagte die relativen Mengen cyclisierter Sequen-



zen voraus, die in den Polymeren bei verschiedenen Cyclisierungsgraden vorhanden sind. Diese relativen Mengen cyclisierter Sequenzen lassen sich aus ihrer Ultraviolett-Absorption bei 235, 285 und 335 $\text{m}\mu$ nach Gleichung (g'') berechnen (Tabelle 4). A_{235} , A_{285} und A_{335} seien die Werte $\log(I_0/I)$, die bei den genannten Wellenlängen an einer Probe mit cyclisierten Einheiten gemessen wurden. Dabei wurde angenommen, daß der molare Extinktionskoeffizient der Anzahl konjugierter Doppelbindungen umgekehrt proportional ist.

$$\% (9) = 100 \cdot A_{235} / (A_{235} + 1/2 A_{285} + 1/3 A_{335})$$

$$\% (10) = 100 \cdot (1/2 A_{285}) / (A_{235} + 1/2 A_{285} + 1/3 A_{335}) \quad (g'')$$

$$\% (11) = 100 \cdot (1/3 A_{335}) / (A_{235} + 1/2 A_{285} + 1/3 A_{335})$$

Tabelle 4. Art und Anteil cyclisierter Einheiten in erhitzten Polymethylvinylketon-Proben [24].

Cyclisierung [%]	(9) [%]		(10) [%]		(11) [%]	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
20	90	84	9	14	1	3
45	80	78	16	20	4	2
60	70	70	21	25	6	5
75	66	63	25	28	9	8

E. Kernresonanz-Studien

Die Kernresonanz (NMR) ist ein wirksames Hilfsmittel zur Charakterisierung von Polymeren [25–27], dessen Verwendung zur quantitativen Analyse relativ leicht ist, weil die Fläche unter einem Signal der Anzahl der für die Resonanz verantwortlichen Atome direkt proportional ist.

Ferguson [28] verwendete erstmals NMR-Spektren zum Studium der Sequenzverteilung bei Copolymeren. Bei der Untersuchung der ^{19}F -Resonanz von Vinylidendifluorid (VF)-Hexafluorpropylen (HFP)-Copolymeren stellte er fest, daß keine HFP-HFP-Bindungen vorhanden waren und daß 5 bis 7% sowohl von VF- als auch von HFP-Einheiten in Kopf-Kopf-Anordnung vorlagen. Durch Vergleich der Flächen unter den Signalen wurde der Bruchteil m der CF_2 -Gruppen aus Vinylidendifluorid in $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ und

[25] I. Y. Slonim, Russian Chemical Reviews (Fortschr. Chem. [russ.], engl. Übers.) 31, 308 (1962).

[26] F. A. Bovey u. G. V. Tiers, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. 3, 139 (1963).

[27] D. W. McCall u. W. P. Slichter in [5], Kapitel VIII.

[28] R. C. Ferguson, J. Amer. chem. Soc. 82, 2416 (1960); Kautschuk und Gummi, im Druck.

[19] Y. Tabata, H. Shibano u. H. Sobue, J. Polymer Sci. A 2, 1977 (1964).

[20] Y. Tabata, K. Ishigure u. H. Sobue, J. Polymer Sci. A 2, 2235 (1964).

[21] Y. Tabata, K. Ishigure, K. Oshima u. H. Sobue, J. Polymer Sci. A 2, 2445 (1964).

[22] K. Yanagisawa, Chem. high Polymers (Tokyo) 21, 312 (1964); Makromolekulare Chem. 79, 232 (1964). Der Autor dankt Dr. Yanagisawa für die Beschaffung einer englischen Übersetzung dieser Arbeit.

[23] H. Shirakawa, N. Yamazaki u. S. Kambara; persönliche Mitteilung von Dr. N. Yamazaki, Tokio.

[24] J. N. Hay, Makromolekulare Chem. 67, 31 (1963).

$-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{CF}_2}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ Anordnungen bestimmt. m ist nahezu gleich der Zahl der VF-VF-Bindungen im Copolymeren, dividiert durch die Anzahl der VF-Einheiten

$$m \approx \frac{\%(\text{VF-VF-Bindungen})}{\% \text{ VF}} = \frac{\% \text{ VF} \cdot R/2}{\% \text{ VF}} \quad (\text{h})$$

(Gleichung (h)). Weil die HFP-Einheiten in den Copolymeren isoliert vorliegen, ist $R = 2 \% \text{ HFP}$, und m kann durch die Copolymerzusammensetzung ausgedrückt werden:

$$m = 1 - \% \text{ HFP} / \% \text{ VF} \quad (\text{h}')$$

Tabelle 5. Bruchteil m von CF_2 -Gruppen aus Vinylidendifluorid in $-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{CF}_2}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ und $-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{CF}_2}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ Anordnungen in Vinylidendifluorid(VF)-Hexafluorpropylen(HFP)-Copolymeren [28].

VF [%]	gef.	m	ber.
85	0,81		0,82
78	0,68		0,72
70	0,56		0,57
61	0,38		0,36

Tabelle 5 vergleicht von *Ferguson* bestimmte m -Werte (aus einer Abbildung entnommen) mit Werten nach Gleichung (h').

Chujo und Mitarbeiter [29] beobachteten im NMR-Spektrum eines Vinylchlorid-Vinylidendichlorid-Copolymeren getrennte Signale für Methylenprotonen in der Mitte von $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ und $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ Anordnungen. Aus dem Verhältnis der Flächen unter den Signalen berechneten die Autoren den Prozentsatz von Vinylchlorid-Vinylchlorid-Bindungen usw. im Copolymeren. Bei einer neueren Interpretation des Spektrums wurden auch Kopf-Kopf-Bindungen berücksichtigt, die nur an den Blockgrenzen auftreten [30]. Diese Interpretation basiert auf einem Vergleich des Copolymerenspektrums mit dem des partiell chlorierten Poly-2,3-dichlorbutadiens. Andere Modellsysteme sollten jedoch studiert werden, ehe diese Interpretation des Spektrums akzeptiert wird.

Okuda [31] beobachtete eine ziemlich intensive $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ Resonanz im Spektrum von Copolymeren mit hohen Vinylidendichloridgehalten und schloß, daß die Copolymeren Blockstrukturen hätten. Dieses Ergebnis steht aber nicht mit dem relativ niedrigen Reaktivitätsverhältnis (0,3) im Einklang, das Vinylchlorid in diesem System zeigt.

Nishioka und Mitarbeiter [32,33] und auch *Bovey* [34] nahmen die NMR-Spektren von Styrol-Methylmethacrylat- und *p*-Xylylen-Methylmethacrylat-Copolymeren in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung auf. Sie beobachteten drei verschiedenartige Methoxysignale und schlossen, daß sie zur Charakterisierung der Sequenzverteilung und möglicherweise auch der Taktizität

in den Copolymeren verwendet werden könnten. Ähnliche Ergebnisse [35] sind bei Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren in Thionylchloridlösung erhalten worden. *Bovey* [34] bezog die Methoxysignale von Styrol(S)-Methylmethacrylat(M)-Copolymeren (CHCl_3 -Lösung) auf die berechneten Verteilungen M-zentrierter Triaden, indem er annahm, daß die Resonanz der Methoxyprotonen aus SMM- und SMS-Triaden auf mehrere Methoxy-Signale verteilt erscheint. Dies wurde der Konfiguration der Triaden zugeschrieben. Nach einer kürzlich veröffentlichten Interpretation von *Ito* und *Yamashita* [36a] ist die Methoxy-Resonanz bei der höchsten Feldstärke auf Methoxyprotonen in SMS-Triaden zurückzuführen, in denen beide Styroleinheiten die gleiche Konfiguration wie die zentrale Methylmethacrylat-Einheit haben (co-isotaktisch). Das mittlere Methoxysignal rührt von Methoxyprotonen aus Methylmethacrylat in der Mitte von SMM- und SMS-Triaden her, bei denen eine Styroleinheit die gleiche Konfiguration wie die zentrale Methylmethacrylat-Einheit hat. Bei der niedrigsten Feldstärke tritt die Resonanz der Methoxyprotonen aus Methylmethacrylat in der Mitte von MMM- und SMM- oder SMS-Triaden auf, bei denen keine Styroleinheit die gleiche Konfiguration wie die zentrale Methylmethacrylat-Einheit hat.

Auf Grund dieser Interpretation können die Methoxy-Resonanzen quantitativ ausgewertet werden. Als Wahrscheinlichkeit, daß benachbarte Styrol- und Methylmethacrylat-Einheiten in den Copolymeren die gleiche Konfiguration haben (co-isotaktisch), ergibt sich 0,48. Bei Styrol- und Methylacrylat-Einheiten beträgt die Wahrscheinlichkeit 0,80.

Ito und *Yamashita* [36a] sowie *Overberger* und *Yamamoto* [36b] nahmen NMR-Spektren von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren auf, die durch anionische Polymerisation gewonnen wurden. Die Autoren schließen aus den Spektren, daß in den Produkten nur sehr wenige Styrol-Methylmethacrylat-Bindungen vorliegen.

Harwood und *Ritchey* [36] erhielten NMR-Spektren des in Abbildung 3 gezeigten Typs für Styrol-Methylmetha-

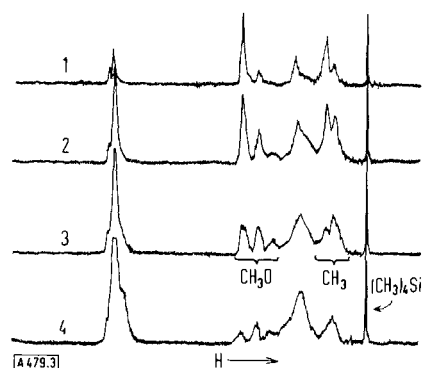


Abb. 3. NMR-Spektren von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren. Styrolgehalt: Spektrum 1: 16,8; 2: 33,3; 3: 50,2; 4: 72,6 Mol-% [36]. Abszisse: Feldstärke H .

[29] R. Chujo, S. Satoh, T. Ozeki u. E. Nagai, J. Polymer Sci. 61, S 12 (1962).

[30] R. Chujo, S. Satoh u. E. Nagai, J. Polymer Sci. A 2, 895 (1964).

[31] K. Okuda, J. Polymer Sci. A 2, 1749 (1964).

[32] A. Nishioka, Y. Kato u. N. Ashikari, J. Polymer Sci. 62, S 10 (1962); Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1630 (1964).

[33] A. Nishioka, Y. Kato u. H. Mitsuoka, J. Polymer Sci. 62, S 9 (1962).

[34] F. A. Bovey, J. Polymer Sci. 62, 197 (1962).

[35] H. J. Harwood u. J. V. Pustinger, unveröffentlicht.

[36] H. J. Harwood u. W. M. Ritchey, J. Polymer Sci. B 3, 419 (1965).

[36a] K. Ito u. Y. Yamashita, J. Polymer Sci. B 3, 625, 631, 633 (1965).

[36b] C. G. Overberger u. N. Yamamoto, J. Polymer Sci. B 3, 569 (1965).

crylat-Copolymere in Deuteriobenzollösung. Wie bei den anderen Untersuchungen wurden drei Signale der Methoxyprotonen beobachtet. Bei Copolymeren mit weniger als 50 Mol-% Styrol (Spektren 1 und 2) wurden die Methoxysignale auf die berechneten Verteilungen M-zentrierter Pentaden bezogen; der Bruchteil der Methoxyresonanz, welcher der Fläche unter dem Signal bei der niedrigsten Feldstärke entspricht, war beispielsweise gleich dem Bruchteil von M-Einheiten in der Mitte von MMMM-, MMMS-, SMMMS- und SMMSM-Pentaden, und der Bruchteil der Methoxyresonanz, welcher der Fläche unter dem Signal bei der höchsten Feldstärke entspricht, war gleich dem Bruchteil von M-Einheiten in der Mitte von MSMSM-Pentaden. Copolymere mit höherem Styrolgehalt enthielten beachtliche Mengen von M-Einheiten in der Mitte von SSMSS- und SSMSM-Pentaden, und diese Einheiten schienen zu mehr als einem Signal beizutragen. Das mittlere CH₃O-Signal entsprach dem Bruchteil von M-Einheiten in der Mitte von MSMMM-, SSMMM- und SSMMS-Pentaden. Diese Erscheinung wurde auf die Konfiguration der Pentaden zurückgeführt.

Bei diesen Copolymeren traten zwei Signale der α -Methylprotonen auf; das Signal bei höherer Feldstärke entsprach ungefähr der erwarteten Intensität für α -Methylprotonen des Methylmethacrylats in der Mitte von SMM- und SMS-Triaden, das Signal bei niedrigerer Feldstärke entsprach α -Methylprotonen in der Mitte von MMM-Triaden. Durch Kombination der Gleichung (b) mit einem Ausdruck (i) erhält man eine Gleichung (j) zur Bestimmung der Blockzahlen aus

$$P' = 3/8 (\%M) \cdot (1 - f_{MMM}) \quad (i)$$

$$R = 2 (\%M) (1 - \sqrt{1 - 8 \cdot \%M / 3P'}) \quad (j)$$

P'-Werten. P' bedeutet dabei den prozentualen Anteil der Fläche unter dem α -Methylsignal bei höherer Feldstärke, bezogen auf die Flächen unter allen Copolymersignalen. Tabelle 6 vergleicht experimentell bestimmte und berechnete P'- und R-Werte.

Die Kernresonanz ist noch nicht zur Bestimmung der Sequenz in organischen Polykondensaten herangezogen worden,

Tabelle 6. Auswertung der bei höheren Feldstärken auftretenden α -CH₃-NMR-Signale von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren [36]. P': Prozentualer Anteil der Fläche unter dem α -CH₃-Signal bei höherer Feldstärke, bezogen auf die Flächen unter allen Copolymersignalen. R: Blockzahl.

Ausgangsmischung Styrol [Mol-%]	Copolymeres	P' [%]		R	
		gef.	ber. [a]	gef.	ber. [a]
89,4	81,1	7	6,1	34	31
80,0	72,6	9,5	9,8	41	48
65,0	60,9	13	14,0	52	62
50,0	50,2	17	16,5	69	67
35,0	40,6	16,5	17,7	60	64
25,0	33,3	14,5	16,7	47	56
20,0	27,2	15	15,6	48	50
10,0	16,8	10,5	10,9	30	32

[a] Berechnet aus der Zusammensetzung der Ausgangsmischung und den Reaktivitätsverhältnissen der Monomeren.

aber Van Wazer und Mitarbeiter [37–39] charakterisierten mit dieser Arbeitsweise anorganische Polymere mit niedrigem Molekulargewicht, z. B. lineare und verzweigte Polyphosphate, Polyarsenite und Polysiloxane (mit Cl, N(CH₃)₂, OCH₃ oder F an den Enden der Ketten), die sie durch Gleichgewichtsexperimente erhielten. Die Autoren konnten außerdem Gleichgewichtskonstanten für die Austauschreaktionen ermitteln.

F. Molpolarisations-Untersuchungen

Die Anwendung von Molpolarisations-Untersuchungen zur Feststellung der Sequenzverteilung bei Copolymeren ist ziemlich einfach, besonders wenn eines der Monomeren nicht polar ist. Meistens brauchen nur die Wechselwirkungen mit dem nächsten Nachbarn betrachtet zu werden. Die durchschnittliche Molpolarisation MP_{AV} einer polaren Monomereinheit A kann auf triadische Verteilungen und auf die Molpolarisation MP von Monomereinheiten in der Mitte verschiedener Triaden entsprechend Gleichung (k) zurückgeführt werden.

$$MP_{AV} = f_{AAA} \cdot MP_{AAA} + f_{BAA} \cdot MP_{BAA} + f_{BAB} \cdot MP_{BAB} \quad (k)$$

Ein sechsgliedriger Ausdruck für MP_{AV} wäre für ein Copolymeres aus zwei polaren Monomeren erforderlich, weitere Glieder wären zur Behandlung von Unterschieden der Triadenkonfiguration notwendig. Für die meisten Untersuchungen reicht aber der dreigliedrige Ausdruck (k). Bei diesen Untersuchungen wurde Styrol als relativ unpolares Comonomeres verwendet; seine Molpolarisation ist als konstant angenommen worden.

Work und Trehu [40] entwickelten einen allgemeinen Ausdruck für die durchschnittlichen Dipolmomente von polar-polaren und polar-unpolaren Copolymeren unter Berücksichtigung der Sequenzverteilung, der Dipolmomente äquivalenter Einheiten und der durchschnittlichen Cosinuswerte der Winkel zwischen benachbarten Dipolen in den Copolymeren. Aus der gemessenen dielektrischen Polarisation von p-Chlorstyrol-Styrol-Copolymeren und den berechneten Sequenzverteilungen ließen sich mit diesem Ausdruck die durchschnittlichen Cosinuswerte der Winkel zwischen den Dipolen in den Copolymeren abschätzen. Theorie und Experiment stimmen ausgezeichnet überein, wenn die dipolaren Wechselwirkungen nur der nächsten Nachbarn berücksichtigt werden.

Shima [41a] ermittelte später die Molpolarisation und die durchschnittlichen Dipolmomente mehrerer Styrol-Methylmethacrylat-Copolymerer. Das effektive Dipolmoment von Methylmethacrylat-Einheiten in den Copolymeren steigt mit zunehmendem Styrolgehalt, und der Grenzwert stimmte etwa mit dem Wert für Methacrylsäureester überein. Die Ergebnisse wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate auf berechnete Sequenzverteilungen unter Verwendung der Gleichung (k) bezogen. Die gute Übereinstimmung zeigt Tabelle 7.

[37] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 86, 802 (1964).

[38] J. R. Van Wazer, K. Moedritzer u. D. W. Matula, J. Amer. chem. Soc. 86, 807 (1964).

[39] M. D. Rausch, J. R. Van Wazer u. K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 86, 814 (1964).

[40] R. N. Work u. Y. M. Trehu, J. appl. Physics 27, 1003 (1956).

[41a] M. Shima, J. Polymer Sci. 56, 213 (1962).

Ähnliche Resultate ergaben sich bei Copolymeren des Styrols mit p-Chlorstyrol [41b], p-Methoxystyrol [41b], Methylacrylat [42,43] und Methylvinylketon [43].

Obgleich bei diesen Untersuchungen sehr gute Korrelationen erhalten wurden, ist diese Methode doch zur Messung der Sequenzverteilung nicht empfindlich genug. Die molare Polarisierbarkeit von Methylmethacrylat-Einheiten in der Mitte von SMS-Triaden bei Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren ist nur um ungefähr zwanzig Prozent höher als die von Einheiten inmitten von MMM-Triaden. Bei Methylacrylat-Einheiten in Styrol-Methylacrylat-Copolymeren ist der Unterschied sogar noch geringer.

Tabelle 7. Durchschnittliche Molpolarisation MP_{AV} , und elektrisches Moment μ von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren [41].

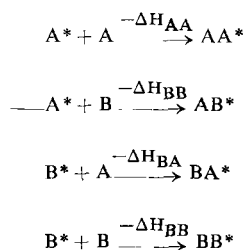
Styrol im Copolymeren [Mol-%]	Temp. [°C]	MP_{AV} , ber. [cm ³]	μ [Debye]	
			gef.	ber.[a]
0	10	64,3	1,36	---
	40	63,3	1,41	---
8,9	10	67,8	1,41	1,41
	40	66,4	1,46	1,46
21,3	10	72,4	1,49	1,48
	40	70,9	1,54	1,54
45,7	10	79,4	1,59	1,60
	40	76,2	1,63	1,64
54,4	10	82,5	1,64	1,63
	40	79,9	1,68	1,67

[a] Die Copolymeren wurden durch vollständige Umsetzung der Monomermischungen hergestellt. Diese errechneten Werte sind Durchschnittswerte.

G. Thermochemische Messungen

1. Messung der Copolymerisationsenthalpien

Alfrey und Lewis [44] nehmen an, daß vier Enthalpieglieder (ΔH_{AA} , ΔH_{AB} usw.), jeweils eins für jeden Reaktionsschritt, zur Copolymerisationsenthalpie beitragen. Weil die gleiche Anzahl von A-B- und B-A-



Bindungen in Copolymeren vorliegt, können ΔH_{AB} und ΔH_{BA} gemeinsam behandelt werden. Gleichung (1) gilt für die molare Copolymerisationsenthalpie ΔH_{cop} .

[41b] M. Shima, Bull chem Soc. Japan, im Druck.

[42] M. Shima u. A. Kotera, Makromolekulare Chem. 64, 172 (1963).

[43] G. P. Mikhailov u. L. V. Krasner, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 5, 1091 (1963); Polymer Science USSR (Hochmolekulare Verbind. (russ.), engl. Übers.) 5(1), 151 (1964).

[44] T. Alfrey jr. u. C. Lewis, J. Polymer Sci. 4, 221 (1949).

(ausgedrückt in kcal pro Mol der sich wiederholenden Einheiten).

$$\Delta H_{cop} = \frac{1}{100} [\%AA \cdot \Delta H_{AA} + \% (AB + BA) (\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA}) / 2 + \%BB \cdot \Delta H_{BB}] \quad (1)$$

Folgt man der Darlegung von Alfrey und Lewis und einer Arbeit von Sawada [45], so kann man diese Gleichung unter Verwendung der Copolymerzusammensetzung und der Blockzahl wie folgt schreiben [46]:

$$\Delta H_{cop} = \frac{1}{100} [\%A \cdot \Delta H_{AA} + \%B \cdot \Delta H_{BB} + R/2 (\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA} - \Delta H_{AA} - \Delta H_{BB})] \quad (m)$$

Bei den meisten Untersuchungen ist für $(\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA})$ ein Wert eingesetzt, der erlaubt, die gemessenen Copolymerisationsenthalpien auf berechnete Sequenzverteilungsparameter, wie R, zu beziehen. Abbildung 4 zeigt Beispiele.

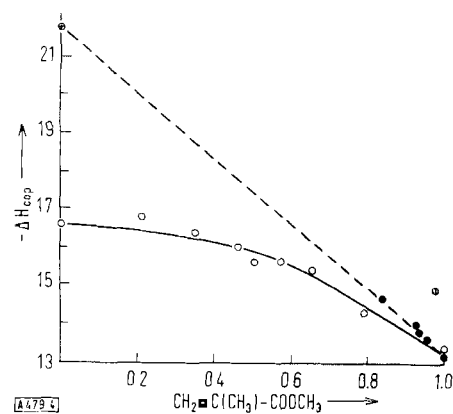


Abb. 4. Copolymerisationsenthalpien bei (o) Methylmethacrylat(M)-Styrol(S)- und (●) Methylmethacrylat-Vinylacetat(V)-Copolymerisationen [47].

---: berechnet für $(\Delta H_{SM} + \Delta H_{MV} - \Delta H_{MS}) = -32,7$ kcal/Mol;

---: berechnet für $(\Delta H_{VM} + \Delta H_{MV} - \Delta H_{VV} - \Delta H_{MM}) = 0$.

Ordinate: Copolymerisationsenthalpie $-\Delta H_{cop}$, [kcal/Mol].

Abszisse: Methylmethacrylat im Copolymeren [Molenbruch].

Ähnliche Resultate wurden bei Copolymerisationen von Acrylnitril mit Styrol, Methylmethacrylat und Vinylacetat erhalten.

Die Empfindlichkeit von ΔH_{cop} gegenüber R hängt vom Zahlenwert des Ausdrucks $(\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA} - \Delta H_{AA} - \Delta H_{BB})$ ab. Wenn dieser Ausdruck Null beträgt, wird ΔH_{cop} von der Sequenzverteilung unabhängig, aber linear abhängig von der Copolymerzusammensetzung. Das ist bei der Styrol-Vinylacetat-Copolymerisation nahezu der Fall (Abb. 4). Die Werte für $(\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA} - \Delta H_{AA} - \Delta H_{BB})$ mehrerer Copolymerisationssysteme [47-50] reichen von 0 bis 9 kcal/Mol.

[45] H. Sawada, J. Polymer Sci. 24, 3095 (1965).

[46] Es kann gezeigt werden, daß der von Alfrey und Lewis benutzte Ausdruck $m_2 P_{21}$ und der von Sawada benutzte Ausdruck XBP_1 gleich $R/200$ sind. ΔH_{cop} ist in diesen Berechnungen hinsichtlich der Wärmetönungen, die auf Initiatorzerfall, Mischung der Monomeren, Lösung des Polymeren in der Monomermischung usw. zurückzuführen sind, korrigiert.

[47] M. Suzuki, H. Miyama u. S. Fujimoto, J. Polymer Sci. 31, 212 (1958).

[48] H. Miyama u. S. Fujimoto, J. Polymer Sci. 54, S 33 (1961); M. Suzuki, H. Miyama u. S. Fujimoto, Bull. chem. Soc. Japan 35, 57, 60 (1962).

[49] R. M. Joshi, Makromolekulare Chem. 66, 114 (1963).

[50] R. A. Nelson, R. S. Jessup u. D. E. Roberts, J. Res. nat. Bur. Standards 48, 275 (1952); Research Paper 2313.

Bei Copolymerisationen, bei denen eines der Monomeren (B) nicht homopolymerisiert ($r_B = 0$; $R = 2\%$ B), wird ΔH_{cop} entsprechend Gleichung (n) auf die Copolymerzusammensetzung bezogen. In solchen Fällen ändert sich ΔH_{cop} linear

$$\Delta H_{\text{cop}} = \Delta H_{AA} + \frac{\%B}{100} (\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA} - 2 \Delta H_{AA}) \quad (n)$$

mit der Zusammensetzung, und $(\Delta H_{AB} + \Delta H_{BA})$ kann aus ΔH_{cop} berechnet werden, wenn $\%B = 50$ ist. Derartige Untersuchungen führten *Tong* und *Kenyon* [51] bei Copolymerisationen des Vinylacetats mit Diäthylmaleinat und Diäthylfumarat aus.

2. Messung der Copolymerisationsentropien

Entropieänderungen bei Copolymerisationen können durch eine Gleichung analog (m) auf die Blockzahlen bezogen werden, wenn ein zusätzliches Glied C eingeführt wird, das die Entropieänderungen beim Anordnen von Monomersequenzen in Copolymerketten berücksichtigt. Berechnungen von *Orr* [52] und von *North* und

$$\Delta S_{\text{cop}} = \frac{1}{100} [\%A \cdot \Delta S_{AA} + \%B \cdot \Delta S_{BB} + \frac{R}{2} (\Delta S_{AB} + \Delta S_{BA} - S_{AA} - S_{BB})] + C \quad (o)$$

Richardson [53] zeigen, daß C 0,5 bis 1,5 cal/grad·Mol der wiederkehrenden Einheiten beträgt, so daß dieses Glied selten mehr als 5% von ΔS_{cop} ausmachen sollte. Wie *Orr* feststellte, ist $(\Delta S_{SB} + \Delta S_{BS})$ bei der Copolymerisation von Styrol (S) mit Butadien (B) bei 30 °C ungefähr 5 cal/grad·Mol kleiner als $(\Delta S_{SS} + \Delta S_{BB})$.

H. Kristalline Anteile und Schmelzpunkte von Copolymeren

Die Schmelzpunkte und kristallinen Anteile von Copolymeren können Informationen über die Sequenzverteilung geben. Es werden Copolymere betrachtet, die kristallisierbare (A) und nichtkristallisierbare (B) Anteile enthalten. Die einfachste Methode, den kristallinen Anteil solcher Copolymerer auf ihre Sequenzverteilung zu beziehen, ist die Annahme, daß alle A-Einheiten in Sequenzen, die länger als m^* sind, kristallin vorliegen, wogegen A-Einheiten in kürzeren Sequenzen und alle B-Einheiten nicht kristallin sind. Der Gewichtsanteil W_c des kristallinen Materials in einem Copolymeren kann dann nach Gleichung (p) berechnet werden, wobei $\%A_w$ Gewichtsprozent A-Einheiten im Copolymeren sind und wobei f_{BA_mB} den Bruchteil von A-Einheiten in jeder Stellung der m A-Einheiten enthaltenen Sequenzen darstellt [54–56]. Eine ähnliche Beziehung wie

$$W_c = \frac{\%A_w}{100} \cdot \sum_{m^*}^{\infty} m \cdot f_{BA_mB} = \frac{\%A_w}{100} \cdot \sum_{m^*}^{\infty} m \cdot P_{AB^2} \cdot P_{AA}^{m-1} \quad (p)$$

(p) wurde verwendet, um W_c bei Äthylen-Propylen-Copolymeren vorauszusagen, wobei $m^* = 7$ [57] angenommen wurde.

Bei der Korrelation von W_c mit berechneten oder gemessenen Sequenzverteilungen wird die kritische Sequenzlänge m^* empirisch ausgewählt. Im Idealfall würde m^* der Länge einer Sequenz entsprechen, welche gerade oberhalb der zur Bestimmung von W_c verwendeten Temperatur schmilzt, aber der gewählte m^* -Wert enthält wahrscheinlich auch Korrekturen für eine unvollständige Kristallisation, die auf kinetische oder sterische Faktoren zurückzuführen ist. Bei Äthylen-copolymeren und stereoregulären Polymeren ergaben sich m^* -Werte [55–60] von 8–13.

Ring [55] erhielt eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten W_c -Werten von regellosen Äthylen-Propylen-Copolymeren, indem er $m^* = 11$ setzte, während *Jackson* [60] bei Äthylen-Propylen-Copolymeren mit Block-, regelloser oder alternierender Struktur ($r_E r_P$ reicht von 0,09 bis 1,73) mit $m^* \approx 8$ zu guten Werten kam.

Sollte eine zuverlässige Beziehung zwischen m^* und der Temperatur vorhanden sein, so könnte mit Hilfe der Schmelzkurve eines Copolymeren (W_c gegen T) eine Kurve konstruiert werden, welche die integrale Gewichtsverteilung von A-Sequenzlängen darstellt. *Gubler* und *Kovacs* [61] stützten ihre Berechnungen von m^* bei verschiedenen Temperaturen auf die Schmelzpunkte geradkettiger Kohlenwasserstoffe mit der gleichen Anzahl C-Atome.

Aus den Schmelzkurven mehrerer Polyäthylenproben, berechneten sie die Verteilung der kristallinen Sequenzen. Unter der Annahme, daß jede amorphe Sequenz eine Methylverzweigung enthält, ermittelten sie den Methylgehalt der Polymeren, der recht gut mit dem infrarotspektroskopisch erhaltenen übereinstimmt. *Flory* [62] leitete eine theoretische Beziehung für m^* ab. *Miller* [56] benutzte *Florys* Beziehung und (p) analoge Ausdrücke, um Schmelzkurven für Polypropylenfraktionen zu konstruieren. Die Kurven stimmten ausgezeichnet mit experimentellen Ergebnissen überein.

Florys Berechnung der Copolymerkristallisation [62] wurde später auf die Kristallisation stereoregulärer Polymerer [63] ausgedehnt. Seine Theorie liefert einen Ausdruck für m^* bei verschiedenen Temperaturen und korrigiert außerdem W_c hinsichtlich der „Löslichkeit“ kristallisierbarer Sequenzen in der amorphen Schmelze.

Ausdruck für den allgemeinen Fall, $mP_{AB^2}P_{AA}^{m-1}$, kann in ähnlicher Weise erhalten werden.

[51] L. K. J. Tong u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 71, 1925 (1949).

[52] R. J. Orr, Polymer 2, 74 (1961).

[53] A. M. North u. D. Richardson, Polymer 5, 227 (1964).

[54] Zur Beachtung bei $-BAAAAB$ -Sequenzen: Der Bruchteil von A-Einheiten in den Positionen 1 oder 4 ist $P_{AB} \cdot P_{AA} \cdot P_{AA} \cdot P_{AA} \cdot P_{AB}$. Der Bruchteil von A-Einheiten in den Positionen 2 oder 3 ist ebenfalls $P_{AB^2} \cdot P_{AA}^3$. Der Bruchteil von A-Einheiten in den Positionen 1, 2, 3 und 4 ist deshalb $4P_{AB^2} \cdot P_{AA}^3$. Der

[55] W. Ring, Polymer Letters 1, 323 (1963).

[56] R. L. Miller, J. Polymer Sci. 57, 975 (1962).

[57] M. Berger, J. Polymer Sci. A 1, 1601 (1963).

[58] K. H. Hellwege, U. Johnsen u. D. Kockott, Kolloid-Z. 194, 5 (1964).

[59] H. G. Kilian, Kolloid-Z. 189, 23 (1963).

[60] J. F. Jackson, J. Polymer Sci. A 1, 2119 (1963).

[61] M. G. Gubler u. A. J. Kovacs, J. Polymer Sci. 34, 551 (1959).

[62] P. J. Flory, Trans. Faraday Soc. 51, 848 (1955).

[63] B. D. Coleman, J. Polymer Sci. 31, 155 (1958).

Die vorausgesagten Schmelzkurven stimmen mit den experimentellen Ergebnissen bei Temperaturen, die etwas entfernt von den Maximum-Schmelzpunkten T_m der Copolymeren [*] liegen, recht gut überein, aber die vorausgesagten W_c -Werte sind bei sehr tiefen Temperaturen und auch in der Nachbarschaft von T_m zu hoch [64].

Nach Flory ist der Maximum-Schmelzpunkt T_m eines Copolymeren durch Gleichung (q) gegeben, wobei T_m^0 und ΔH_f der Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie (pro Mol der wiederkehrenden Einheiten) des Homopolymeren von A sind sowie R^* die Gaskonstante (mit Sternchen gekennzeichnet, um Verwechslungen mit der Blockzahl zu vermeiden) und W_{AA} die Wahrscheinlichkeit $(1-R/2 \% A)$ ist, daß einer A-Einheit in der Copolymerkette eine andere A-Einheit folgt. W_{AA} ist

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R^*}{\Delta H_f} \ln W_{AA} \quad (q)$$

gleich dem Molenbruch von A-Einheiten, die in regellosen Copolymeren vorhanden sind, und nähert sich dem Wert eins bei Blockcopolymeren.

Florys Schmelzpunktgleichung (q) ist für Untersuchungen des Schmelzverhaltens von Copolymeren [65] und zur Abschätzung der Konzentration nichtkristallisierbarer Einheiten in stereoregulären Polymeren und in verzweigtem Polyäthylen benutzt worden.

Ungünstigerweise schließen die breiten Schmelzintervalle von Copolymeren die genaue Bestimmung von T_m aus; die letzten 0,1 Prozent des kristallinen Materials in einem Copolymeren können beispielsweise in einem Bereich von 5 oder 10 °C schmelzen. Die experimentell bestimmten T_m -Werte sind deshalb zu niedrig, und die beobachteten Schmelzpunktserniedrigungen sind folglich zu groß. Die Copolymerschmelzpunkte können aber qualitativ über die Sequenzverteilung in vielen Copolymeren informieren. Kürzlich vorgeschlagene Extrapolationsverfahren [66] könnten zu brauchbaren T_m -Werten führen und somit zuverlässige Sequenzverteilungsbestimmungen ermöglichen. Wenn bei einem Copolymeren ein T_m -Wert sehr nahe T_m^0 beobachtet wird, liegt fast sicher ein Blockcopolymeres oder ein Polymerengemisch vor [31, 67, 68].

Wunderlich [69] leitete Ausdrücke für die Schmelzpunkte regelloser Copolymerer und ihren Gehalt an kristallinem Material ab, das sich durch ein Kaltkristallisationsverfahren bildete. Die Kaltkristallisation ist ein extremer Fall einer Nichtgleichgewichtskristallisation, bei welcher angenommen wird, daß A-Einheiten nur mit

benachbarten A-Einheiten kristallisieren; eine Kettenbewegung und die selektive Kristallisation langer A-Sequenzen finden nicht statt. Da die meisten Copolymeren unter Bedingungen kristallisieren, welche zwischen den Extremen – Gleichgewichts- und Kaltkristallisationen – liegen, hängen Schmelzpunkt und kristalliner Anteil von der thermischen Vorgeschichte des Polymeren ab. Durch Differential-Thermoanalyse kann der Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf T_m und W_c gut verfolgt werden [70, 71].

Wunderlich und Poland [72] schlugen vor, T_m^0 in Florys Schmelzpunktgleichung (q) durch T_{mf} zu ersetzen, den Schmelzpunkt des Homopolymeren, das unter den gleichen Bedingungen wie das Copolymer kristallisiert ist. Durch Vergleich der Schmelzpunkte von linearem Polyäthylen und von Äthylen-Propylen-Copolymeren schätzten diese Bearbeiter den Molenbruch $X_a(W_{AA})$ kristallisierbarer Einheiten im Copolymeren ab. Der Molenbruch nichtkristallisierbarer Einheiten $(1-X_a)$ erwies sich als das Doppelte des Bruchteils der Methylenkohlenstoffatome in den Copolymeren. Die Autoren schlossen, daß sowohl CH_3 - als auch CH -Gruppen nichtkristallisierbare Einheiten sind [73].

Viele physikalische Eigenschaften der Copolymeren (Dehnung, Elastizitätsmodul, Permeabilität, Gleichgewichtsquellung usw.) hängen von ihrem Gehalt an kristallinem Material ab. W_c wird oft aus der Dichte oder der spezifischen Wärme der Copolymeren berechnet [74, 75].

Wenn W_c zur Copolymerzusammensetzung und Sequenzverteilung in Beziehung gesetzt werden kann, dann können auch Dichte, spezifische Wärme oder andere Eigenschaften auf die Sequenzverteilung bezogen werden. Der Bruchteil nichtlöslichen Materials in stereoregulären Polymeren ist als qualitativer Maßstab für die Stereoregularität verwendet worden [76, 77]. Die Löslichkeit und die Kristallinität von Äthylen-Propylen-Blockcopolymeren, die Bier und Mitarbeiter herstellten [78], verringern sich mit abnehmender Durchschnittslänge der Blöcke.

Unter Verwendung der kinetischen Theorie der Elastizität zur Beschreibung des Verhaltens der amorphen Ketten, welche die kristallinen Bereiche in Copolymeren verbinden, leitete Flory [62] einen Ausdruck ab, der den Elastizitätsmodul eines Copolymeren auf thermodynamische und Sequenzverteilungsparameter bezieht. Kürzlich ermittelte Schubmoduli [79] liegen eine Größenordnung höher als von der Theorie vorausgesagte Werte. Durch eine Korrektur für die verstärkende Wirkung von Kristalliten erhielten Nielsen und Stockton [80] eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen, obgleich die berechneten Moduli immer noch zu niedrig waren.

[70] A. P. Gray u. K. Casey, *Polymer Letters* 2, 381 (1964).

[71] Vgl. [5], Kapitel IX.

[72] B. Wunderlich u. D. Poland, *J. Polymer Sci. A 1*, 357 (1963).

[73] In den meisten Proben von Wunderlich und Poland stimmen die X_a -Werte gut mit dem Molenbruch der vorhandenen Äthylen-einheiten überein.

[74] B. Wunderlich u. M. Dole, *J. Polymer Sci.* 24, 201 (1957).

[75] M. Dole, *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* 2, 221 (1960).

[76] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli u. G. Gatti, *Makromolekulare Chem.* 70, 191 (1964).

[77] C. A. Russell, *J. appl. Polymer Sci.* 4, 219 (1960).

[78] G. Bier, G. Lehmann u. H. J. Leugering, *Makromolekulare Chem.* 44–46, 347 (1961).

[79] J. B. Jackson, P. J. Flory, R. Chaing u. M. J. Richardson, *Polymer* 4, 237 (1963).

[80] L. E. Nielsen u. F. D. Stockton, *J. Polymer Sci. A 1*, 1995 (1963).

[*] Nach Florys Gleichgewichtstheorie der Copolymer-Kristallisation ist der Maximum-Schmelzpunkt eines Copolymeren die Temperatur, bei der kristalline Anteile mit unendlich langen Sequenzen im Copolymeren schmelzen.

[64] M. J. Richardson, P. J. Flory u. J. B. Jackson, *Polymer* 4, 221 (1963).

[65] L. Mandelkern: *Crystallization of Polymers*. McGraw-Hill, New York 1964, Kapitel 4.

[66] J. D. Hoffman u. J. J. Weeks, *J. Res. nat. Bur. Standards* 4 66, 13 (1962).

[67] R. L. Merker, M. J. Scott u. G. G. Haberland, *J. Polymer Sci. A 2*, 31 (1964).

[68] H. S. Makowski, B. K. C. Shim u. Z. W. Wilchinsky, *J. Polymer Sci. A 2*, 4973 (1964).

[69] B. Wunderlich, *J. chem. Physics* 29, 1395 (1958).

I. Andere physikalische Eigenschaften

Die Einfriertemperaturen von Copolymeren und die Lösungseigenschaften von Polymeren hängen von den Kräften zwischen A- und B-Einheiten und von der Beweglichkeit der A-A-, A-B- und B-B-Bindungen ab. Die Einfriertemperaturen T_g von Copolymeren sind in den meisten theoretischen Ansätzen [81] auf die Copolymerzusammensetzungen bezogen worden. Kanig [82] nimmt an, daß T_g durch intermolekulare Einwirkungen zwischen ähnlichen und unähnlichen Monomereinheiten festgelegt ist. Diese Theorie kann positive und negative Abweichungen von der Linearität erklären, die bei vielen [83] Messungen der Abhängigkeit von T_g und Copolymerzusammensetzung festgestellt wurden. Die relative Steifheit von A-A-, A-B- und B-B-Bindungen könnte T_g in manchen Copolymeren ebenfalls verändern [83–85]. In solchen Fällen wird T_g sowohl von der Sequenzverteilung als auch von der Copolymerzusammensetzung beeinflusst.

[81] R. F. Boyer, Rubber Chem. Technol. 36, 1374 (1963).

[82] G. Kanig, Kolloid-Z. 190, 1 (1963).

[83] K. H. Illers, Kolloid-Z. 190, 16 (1963).

[84] R. B. Beevers u. E. F. T. White, Polymer Letters 1, 171 (1963); 2, 793 (1964).

[85] R. B. Beevers u. E. F. T. White, Trans. Faraday Soc. 56, 1529 (1960).

Die Lösungseigenschaften von regellosen Copolymeren und Blockcopolymeren unterscheiden sich. Huggins [86] und Latout-Magat [87] versuchten die Lösungseigenschaften von Copolymeren theoretisch abzuhandeln. Inagaki [88] bezog Eigenschaften von Copolymeren in Lösung auf ihre Sequenzverteilung. Das scheinbare spezifische Volumen von Vinylacetat-Vinylchlorid-Copolymeren in Dioxan wurde mit der Zusammensetzung und Sequenzverteilung der Copolymeren durch eine (a) analoge Gleichung verknüpft. Unglücklicherweise verwendete der Autor einen inkorrekten Ausdruck für P_{AA} , und seine Berechnungen scheinen nur für die Eigenschaften von A-Einheiten in verschiedenen Umgebungen zu gelten. Wegen der Schwierigkeit, auf intermolekulare Kräfte und Kettenbeweglichkeiten zurückzuführende Effekte abzutrennen, wird es schwer sein, T_g oder Lösungseigenschaften von Copolymeren auf die Verteilung ihrer Sequenzen zu beziehen.

Die Zusammenstellung dieser Arbeit wurde zum Teil durch Zuwendungen der National Science Foundation und der National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, unterstützt.

Eingegangen am 2. März 1965 [A 479]

Übersetzt von Dr. H. Korbanka, Frankfurt/Main-Höchst

[86] M. L. Huggins, J. Polymer Sci. C 4, 445 (1963).

[87] M. Latout-Magat, J. Polymer Sci. C 4, 453 (1963).

[88] H. Inagaki, Makromolekulare Chem. 75, 217 (1964).

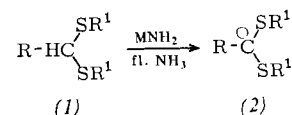
ZUSCHRIFTEN

Carbanionen der 1,3-Dithiane, Reagentien zur C—C-Verknüpfung durch nucleophile Substitution oder Carbonyl-Addition

Von Prof. Dr. E. J. Corey und Dr. D. Seebach

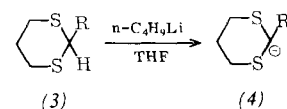
Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

Eine allgemein anwendbare Methode zur reversiblen Umwandlung des C-Atoms einer Carbonylgruppe in ein Nucleophil wäre von großem Nutzen für die organische Synthese. Auf eine Möglichkeit dazu weisen die Arbeiten von Arens et al. [1a], nach denen Mercaptale der Art (1) mit Alkalimetallamiden in flüssigem Ammoniak in die Carbanionen (2) umgewandelt werden können. Diese Anionen sind jedoch nicht allgemein für synthetische Zwecke brauchbar. Beispielsweise läßt sich (2), $R = CH_3$, nur mit einem Überschuß eines prim. Halogenids alkylieren (Ausb. 30–70 %) und reagiert nicht mit Ketonen.



$R = H, CH_3, C_6H_5$; $R^1 = C_2H_5, C_6H_5$

Die mit äquimolaren Mengen n-Butyllithium in Tetrahydrofuran zugänglichen Anionen (4) der Dithiane (3) [1b, 2] unterscheiden sich von den Anionen (2) vor allem durch ihre relative Beständigkeit und durch ihre hohe Reaktionsfähigkeit, besonders dann, wenn eine Alkylgruppe oder ein anderer elektronenabstoßender Substituent am negativ geladenen C-Atom steht.



$R = H$, prim., sek., tert. Alkyl, Allyl, Benzyl, Aryl oder sauerstoff-haltige Gruppen, wie $-CH_2CH(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_5-CH(O^-)-$.

So reagiert (4), $R = H$, glatt mit 1 Mol prim. oder sek. Alkylhalogenid zu 2-Alkyldithianen. Die Ausbeuten betragen 70–90 % und sind bei der Reaktion mit Jodiden am höchsten. Auch die Einführung einer zweiten Alkylgruppe in monosubstituierte 1,3-Dithiane ist möglich (Tabelle 1). Aus

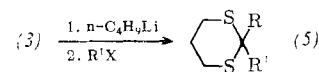


Tabelle 1.

R	R'X	(5), Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] [a]
CH ₃	i-C ₃ H ₇ J	84	60/0,3
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	90	113/0,08
CH ₃	ClCH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	50	[b]
t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇ J	45	
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁ Br	82	100/0,05
n-C ₅ H ₁₁	i-C ₃ H ₇ Br	85	84/0,03
n-C ₅ H ₁₁	Geranyl-Br	80	[b]
C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇ Br	90	Fp ≈ 50,5–51,5 °C
H	(C ₂ H ₅ O) ₂ CH-CH ₂ Br	77	115/0,3

[a] Badtemperatur bei Verwendung einer Mikro-Kurzwehddestillationsapparat.

[b] Nicht destillierbares Öl.