

Man kann diese Reaktionen vermeiden, indem man starke Elektronenakzeptoren am Carbanion des Ylids anbringt (wodurch allerdings auch die Reaktionsfähigkeit vermindert wird) oder indem man den Ylid-Schwefel nur durch Phenyl- oder Methylgruppen substituiert.

Die Reaktion der Schwefelylide mit Acylierungsmitteln führt zu neuen Yliden [wenn R¹ oder R² in (1) oder (2) = H], mit Nitrosoverbindungen zu Nitronen^[4], mit Schiffsschen Basen zu Aziridinen^[5] und Folgeprodukten^[6], mit α,β-ungesättigten Oxoverbindungen und Nitrilen zu Cyclopropan-derivaten und mit Oxoverbindungen zu Oxiranen^[1,2], im Gegensatz zu den Phosphoryliden, die bei der analogen Wittig-Reaktion Olefine liefern.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal, am 5. Juli 1967] [VB 98]

[4] A. Wm. Johnson, J. org. Chemistry 28, 252 (1963).

[5] H. König, H. Metzger u. K. Seelert, Chem. Ber. 98, 3724 (1965).

[6] K. W. Ratts u. A. N. Yao, J. org. Chemistry 31, 1689 (1966).

Über Entmischungserscheinungen bei Hochpolymeren und ihre Bedeutung in der Technik

Von H. Gerrens^[*]

Zwischen zwei Polymeren ist Unverträglichkeit die Regel, Verträglichkeit die Ausnahme. In der chemischen Technik der Hochpolymeren werden Entmischungserscheinungen teils vermieden, teils bewußt ausgenutzt. Die Fällungspolymerisation beginnt mit einer homogenen Ausgangsmischung, aus der das Polymere im Verlauf der Polymerisation aussällt. Die Ausfällung wird entweder durch Zusatz eines

[*] Dr. H. Gerrens
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ammoniaklaboratorium
67 Ludwigshafen

Fällungsmittels zum Monomeren (Beispiel: Copolymerisation Styrol/Acrylnitril) erreicht oder dadurch, daß das Polymere im Monomeren unlöslich ist (Beispiel: Substanzpolymerisation von Vinylchlorid).

Bei diskontinuierlichen Copolymerisationen hat nur bei azeotropen Mischungen^[1] das Copolymerisat die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsmonomerenmischung. Bei allen anderen Mischungen verschiebt sich die Zusammensetzung des Copolymeren während des Umsatzes und es bilden sich chemisch inhomogene Copolymerivate, die zur Entmischung neigen. Azeotrope Mischungen aus mehr als zwei Monomeren sind sehr selten, neuerdings wurden aber auch solche mit 3, 4 und 5 Monomeren gefunden.

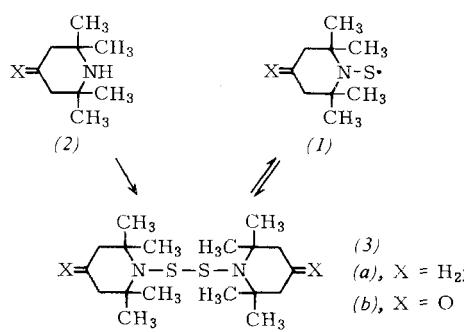
Blockcopolymerate entmischen gelegentlich zu geordneten Strukturen, einige zeigen schon im sichtbaren Licht Bragg-Reflexe. Block- und Ppropfcopolymerate machen die entsprechenden Homopolymerate oft besser „verträglich“, was im wesentlichen auf einer feinen Verteilung der beiden Phasen ineinander beruht. Die Copolymeren wirken quasi als Emulgatoren einer polymeren Öl-in-Öl-Emulsion. Als derartige Emulsionen sind praktisch alle schlagfesten Polystyrole und ABS-Polymerate aufzufassen, die aus einer weichen Kautschuk- und einer harten Polystyrol- bzw. Poly(styrol/acrylnitril)-Phase bestehen. Für die Eigenschaften schlagfester Massen ist entscheidend, welche der beiden Komponenten die kohärente Phase der Emulsion bildet. Bei der üblichen Herstellung z.B. von schlagfestem Polystyrol durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von im Styrol gelöstem Polybutadien bildet zunächst das Polybutadien die kohärente Phase. Bei fortschreitendem Umsatz nimmt das Volumen der Polystyrolphase immer mehr zu, es erfolgt ein Phasenumschlag, und danach besteht die kohärente Phase aus Polystyrol.

[GDCh-Ortsverband Freiburg, am 9. Juni 1967] [VB 92]

[1] Ein Monomerengemisch heißt azeotrop, wenn das daraus entstehende Copolymerisat während des gesamten Umsatzes die gleiche Zusammensetzung hat wie die Monomerenmischung.

RUNDSCHAU

2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-thiyl (1a), ein neues stabiles Radikal, synthetisierten J. E. Bennett, H. Sieper und P. Tays. Reaktion der Piperidine (2a) und (2b) mit SCl₂ in DMF bei -40 °C gab Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)disulfid (3a)



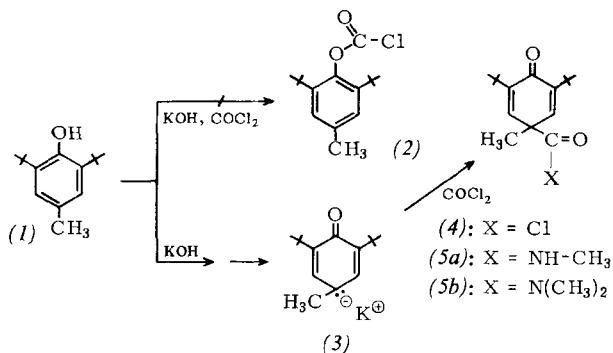
(66 %) bzw. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidino)disulfid (3b) (81 %). Beim Erhitzen der Disulfide in Substanz oder in Lösung auf 90–200 °C konnte ein ESR-Spektrum mit drei Linien beobachtet werden, das die homolytische Spaltung an der S–S-Bindung in die Radikale 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-thiyl (1a) bzw. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxo-piperidino-thiyl (1b) anzeigen. / Tetrahedron 23, 1697 (1967) / -Ma.

[Rd 702]

Eine neue Dehydrierungsreaktion mit Azodicarbonsäure-diäthylester beschrieben F. Yoneda, K. Suzuki und Y. Nitta. Der Ester reagiert mit prim. oder sek. Alkoholen selektiv zu Aldehyden bzw. Ketonen. Die Reaktion wird im Dunkeln in 1–3 Tagen bei Raumtemperatur in Alkohol durchgeführt. Man kann auch die Ausgangsprodukte in wasserfreiem Benzol 0,5–10 Std. unter Rückfluß kochen. Azodicarbonsäure-diäthylester wird bei der Reaktion zu Hydrazodicarbonsäure-diäthylester hydriert. Die Ausbeuten liegen meist bei 60 bis 80 %. Weiterhin werden Thiole, p-Anisidin und Hydrazobenzol zu Disulfiden, 4,4'-Azodianisol bzw. Azobenzol dehydriert. Der Vorteil dieser Dehydrierung liegt in ihren milden Bedingungen und der Tatsache, daß nach der Dehydrierung kein Sauerstoff vorhanden ist, der eine weitere Oxidation bewirken könnte. / J. org. Chemistry 32, 727 (1967) / --WG. [Rd 712]

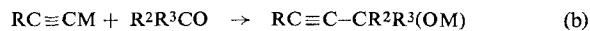
Die Darstellung neuer Oxo-cyclohexadiencarbonsäureamide (5) beschreiben H. A. Stansbury und R. F. Cantrell. 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (1) reagiert mit KOH und Phosgen nicht zum Chlorameisensäureester (2), sondern bildet in einer neuartigen Reaktion über das entsprechende Kaliumphenolat ein Keton (3), das nun mit Phosgen zum 3,5-Di-t-butyl-1-methyl-4-oxo-2,5-cyclohexadiencarbonsäurechlorid (4) weiterreagiert.

(4) wird mit Methyl- bzw. Dimethylamin zum kristallinen Amid (5a) (Fp = 98–99 °C) bzw. (5b) (Fp = 84–86 °C) kondensiert, das in hoher Reinheit anfällt. Bezogen auf das ein-



gesetzte Phenol beträgt die Ausbeute an (4) 54 %. (4) läßt sich quantitativ in (5a) überführen. Wird auf die Isolierung von (4) verzichtet, so läßt sich (5b) in 84 % Gesamtausbeute darstellen. / J. org. Chemistry 32, 824 (1967) / -WG. [Rd 713]

Alkalimetall-alkinide in Dimethylsulfoxid lassen sich nach *J. Kříž, M. J. Beneš, und J. Peška* unter Argon in nahezu quantitativer Ausbeute aus (Methansulfonyl)methyl-lithium oder -natrium und den entsprechenden 1-Alkinen gewinnen. Alkyhalogenide, Dialkylsulfate, Aldehyde, Ketone und Carbonsäureester reagieren gemäß Gl. (a) bzw. (b) bei 20 bis 30 °C unter Argon direkt mit diesen Lösungen (Molverh. ≈ 1,1:1; Ausb. 70–90 %).



M = Li, Na; R = H, CH₃, CH₃(CH₂)₂, C₆H₅

R¹X = (CH₃)₂SO₄, CH₃J, CH₃(CH₂)_nBr (n = 2,3);

R²R³CO = CH₃CHO, CH₃COCH₃, C₆H₅COCH₃, Cyclohexanon

Die Alkalimetall-alkinide reagieren mit 1-Alkinen in der Regel zu 1:1-Addukten (für R = H, CH₃ auch > 1:1), die sehr wahrscheinlich als Charge-transfer-Komplexe zwischen Alkinid-Anion und 1-Alkin aufzufassen sind ($\lambda_{\max} = 480$ bis 350 nm). / Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 398 (1967) / -Jg. [Rd 732]

Die Primärstruktur der Phenylalanin-tRNA aus Hefe klärten *U. L. RajBhandary et al.* (Arbeitskreis *H. G. Khorana*) auf. Die tRNA enthält 76 Nucleoside, darunter 1 Thymidin, 2 Pseudouridin, 2 Dihydrouridin, 2 Methylcytidin, 1 2'-O-Methylcytidin, 1 Methyladenosin, 1 2-Methylguanosin, 1 Dimethylguanosin, 1 2'-O-Methylguanosin (2'OMeG) und 1 7-Methylguanosin. Die letzten beiden wurden zum erstenmal aus einer tRNA isoliert. Außerdem ist eine noch nicht identifizierte Base vorhanden. Wahrscheinlichstes Anticodon ist 2'-OMeG-A-A. Die Sequenz enthält kein A-A-A-Tri-nucleotid. Versucht man, eine Sekundärstruktur nach dem Prinzip möglichst vieler Basenpaarungen zu entwerfen, so entspricht diese weitgehend denen der bisher aufgeklärten tRNAs (für Alanin, Serin und Tyrosin; alle aus Hefe). Das angenommene Anticodon liegt bei allen diesen hypothetischen Sekundärstrukturen an der gleichen Stelle. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 751 (1967) / -Hö. [Rd 716]

Ein Enzym-Substrat-Intermediat der D-Aminosäureoxidase konnten *L. Hellerman* und *D. S. Coffey* durch Reduktion mit NaBH₄ stabilisieren. Das Enzym katalysiert die Oxidation von D-Aminosäuren mit Sauerstoff zu α -Ketosäuren und Ammoniak, Cofaktor ist FAD. Inkubiert man D-Aminosäureoxidase, FAD, [¹⁴C]-D-Alanin und NaBH₄ aerob, so wird das Enzym radioaktiv. Nach Totalhydrolyse des Proteins zeigte sich, daß radioaktives ϵ -N-(1-Carboxyäthyl)-L-lysin entstanden war. Bei Einsatz von radioaktivem FAD und unmarkiertem D-Alanin wird keine Radioaktivität in das Pro-

tein inkorporiert. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß ein primäres Oxidationsprodukt des D-Alanins mit Imino-funktion (in der um das FAD mit einiger Sicherheit vorliegenden hydrophoben Zone) durch die ϵ -Aminogruppe eines enzymgebundenen Lysins aminolysiert wird. Die anschließende Hydrolyse setzt Ammoniak, die Lysin-Aminogruppe und das Reaktionsprodukt Pyruvat frei. Bei Zusatz von NaBH₄ entsteht ein hydrolyseresistenter sekundäres Amin. Unter keinen Bedingungen wird radioaktives Pyruvat an das Enzym gebunden. / J. biol. Chemistry 242, 582 (1967) / -Hö. [Rd 715]

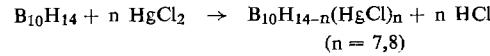
Cu^{II} in planar-quadratischer Koordination findet sich im altbekannten Ägyptisch-Blau, CaCuSi₄O₁₀ (4 O-Atome im Abstand 1,91 Å quadratisch um das Cu-Atom). *A. Ludi* und *R. Giovanoli* haben die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Koordination untersucht. Im Ligandenfeld der Symmetrie D_{4h} spaltet der 2D-Term des Cu^{II} in vier Terme auf, was drei Absorptionsbanden bedingt. Die breite Bande mit $\lambda_{\max} = 16000 \text{ cm}^{-1}$ läßt sich in der Tat in drei Banden auflösen: 12900 (d_{xy} → d_{x2-y2}), 15900 (d_{xz}, d_{yz} → d_{x2-y2}) und 18800 cm⁻¹ (d_{z2} → d_{x2-y2}). Ein Vergleich mit anderen Komplexen, in denen Cu^{II} mit Sauerstoff koordiniert ist, ergibt:

tetragon verzerrtes Oktaeder	→ planares Quadrat
Cu _{0,1} Mg _{0,9} O	Cu(OH) ₂
$\lambda_{\max} = 12 \cdot 10^3$	$\lambda_{\max} = 14,3 \cdot 10^3$ $\lambda_{\max} = 16 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
	Violettsverschiebung

/ Naturwissenschaften 54, 88 (1967) / -Jg. [Rd 733]

Bei der Reaktion flüssiger Barium/Natrium-Lösungen mit Stickstoff fanden *C. C. Addison, B. M. Davies, R. M. Linton-bon* und *R. J. Pulham* für Metallschmelzen allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten (z.B. auch für Li/Na + N₂, Li/Hg + N₂, Pb/Na + C₂H₅Cl): Hat die binäre Schmelze für irgendwelche Zusammensetzungen Unstetigkeitsstellen der Liquidus-Kurve oder der elektrischen Leitfähigkeit, so ändert sich an eben diesen Stellen die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Eine Ba/Na-Schmelze liefert so bis zum vollständigen Verbrauch des Bariums Ba₃N (Schmelze mit > 8,5 Atom-% Ba), Ba₂N (Schmelze mit > 3,5 Atom-% Ba) und Ba₃N₂ (Schmelze < 3,5 Atom-% Ba). Für die chemische Reaktivität ist weniger die Elektropositivität (die z.B. für Na und Ba etwa gleich ist) als vielmehr die Struktur der Nahordnungsbereiche maßgebend. / Chem. Commun. 1967, 211 / -Jg. [Rd 737]

Quecksilber-Derivate des Decaborans mit Hg-B- σ -Bindungen synthetisierten erstmals *N. N. Greenwood* und *N. F. Travers*. Während in Tetrahydrofuran HgCl₂ und HgBr₂ mit Decaboran (B₁₀H₁₄) reduziert werden, metalliert HgCl₂ in Äther gemäß:



CH₃HgX (X = Cl, Br, J) reagierte in Äther mit B₁₀H₁₃Na in 50- bis 80-proz. Ausbeute zu den Quecksilber-Derivaten B₁₀H₁₃HgCH₃. Mit Decaboranyl-magnesium-jodid reagierte CH₃MgX (Reaktionsgeschwindigkeit: Cl > Br ≫ J) zu den Komplexen Mg[(B₁₀H₁₂)₂Hg]-5MgX₂·nÄther, z. B. Mg[(B₁₀H₁₂)₂Hg]-5MgCl₂·11Äther, die in H₂O unzersetzt löslich sind. Das Anion [(B₁₀H₁₂)₂Hg]²⁻ ließ sich als orangefarbene Tetramethylammonium-Salze fällen. Im langwelligen IR-Bereich lassen sich für die Komplexe [(B₁₀H₁₂)₂M]²⁻ die den tetraedischen Strukturen (MB₄) zuzuordnenden asymmetrischen M-B-Valenzschwingungen nachweisen (Hg-B: 225; Cd-B: 235; Zn-B: 278 cm⁻¹). / Chem. Commun. 1967, 216 / -Jg. [Rd 738]