

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 R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> in (1) oder (2) = H], mit Nitrosoverbindungen zu Nitronen<sup>[4]</sup>, mit Schiffsschen Basen zu Aziridinen<sup>[5]</sup> und Folgeprodukten<sup>[6]</sup>, mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Oxoverbindungen und Nitrilen zu Cyclopropan-derivaten und mit Oxoverbindungen zu Oxiranen<sup>[1,2]</sup>, 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 Entmischungerscheinungen bei Hochpolymeren und ihre Bedeutung in der Technik

Von H. Gerrens<sup>[\*]</sup>

Zwischen zwei Polymeren ist Unverträglichkeit die Regel, Verträglichkeit die Ausnahme. In der chemischen Technik der Hochpolymeren werden Entmischungerscheinungen teils vermieden, teils bewußt ausgenutzt. Die Fällungspolymerisation beginnt mit einer homogenen Ausgangsmischung, aus der das Polymere im Verlauf der Polymerisation ausfällt. 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<sup>[1]</sup> 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 Copolymerisate, 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.

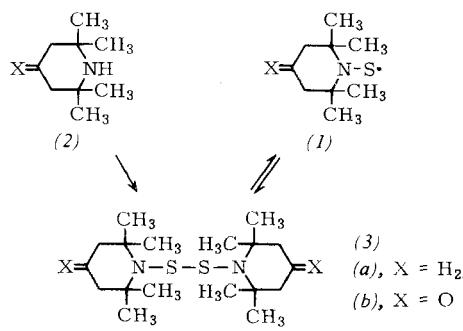
Blockcopolymerisate entmischen gelegentlich zu geordneten Strukturen, einige zeigen schon im sichtbaren Licht Bragg-Reflexe. Block- und Ppropfcopolymerisate machen die entsprechenden Homopolymerisate oft besser „verträglich“, was im wesentlichen auf einer feinen Verteilung der beiden Phasen ineinander beruht. Die Copolymeren wirken quasi als Emulgatoren einer polymeren Öl-in-Öl-Emulsion. Als derartige Emulsionen sind praktisch alle schlagfesten Polystyrole und ABS-Polymerisate 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 SCl<sub>2</sub> 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-