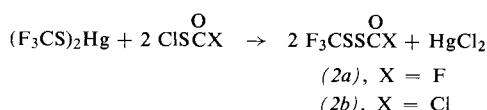


Die Bestrahlungszeit (15 bis 40 Std.) hängt vom Fluorierungsgrad der Reaktanden ab. Bei den über Radikale ablaufenden Reaktionen^[4] entstehen komplexe Gemische von Produkten, die sich durch Destillation (1 m-Drehbandkolonne) trennen und gaschromatographisch reinigen lassen.

Fluorformyl- (*2a*) und Chlorformyl-trifluormethylsulfan (*2b*) bilden sich aus Halogenformylchlorosulfan und Quecksilber(II)-trifluormethanthiolat.



Es fällt hierbei auf, daß das Chlorformylchlorosulfan nur monofunktionell reagiert. Versuche, auch das Cl-Atom der Chlorformylgruppe durch den Trifluormethylthioest zu substituieren, schlugen fehl. Dies stimmt mit Erfahrungen von Zumach und Kühle^[5] überein, wonach Cl(O)CSl von Thiolen nur am S gebundenen Cl-Atom angegriffen wird.

Die Verbindungen (*1*) und (*2*) sind wasserklare, leicht bewegliche, unter Feuchtigkeitsausschluß beständige Flüssigkeiten (vgl. Tabelle).

[*] Prof. Dr. Dr. A. Haas, Dr. H. Reinke und
Dipl.-Chem. J. Sommerhoff
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] 3. Mitteilung zur Chemie der F-C-S-Verbindungen. –
2. Mitteilung: [2].

[1] B. H. Tattershall u. G. H. Cady, J. inorg. nuclear Chem. 29, 2819 (1967).

	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	19F-NMR	
			δ (ppm) [a]	JFF (Hz)
(<i>1a</i>)	8/760	—	42.0 d (CF ₃) —53.0 q (COF)	19.5
(<i>1b</i>)	46.8/760	—	43.1	—
(<i>2a</i>)	65/760	—	46.5 d (CF ₃) —41.5 q (COF)	2.0
(<i>2b</i>)	103.9/760	—	46.2	—
(<i>2c</i>)	164/760	—44	34.7	—
(<i>2d</i>)	96.6/760	—76	33.3 d (CClF ₂) —42.3 t (COF)	2.2
(<i>2e</i>)	143/760	—	26.4 d (CCl ₂ F) —45.0 d (COF)	2.4
(<i>2f</i>)	158/750	—	38.9 d (CF ₃) —44.3 d (COF) 56.0 dq (CClF)	I ₁ = 9.6 I ₂ = 2.0
(<i>3</i>)	74/745	—	75.0 (CF ₃) —20.0 (COF)	—

[a] Interner Standard CCl₃F.

Eingegangen am 9., in veränderter Form am 25. März 1970 [Z 208]

[2] Siehe A. Haas u. D. Y. Oh, Chem. Ber. 102, 77 (1969).

[3] Philips HPK Typ 57203 B/00, 125 W.

[4] A. Haas u. W. Klug, Chem. Ber. 101, 2617 (1968).

[5] G. Zumach u. E. Kühle, Angew. Chem. 82, 63 (1970);
Angew. Chem. internat. Edit. 9, 54 (1970).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Probleme der Copolymerisation von Mehrkomponentensystemen

Von Wolfhart Ring [*]

Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Copolymerisation von Mehrkomponentensystemen basieren auf einfachen kinetischen Ansätzen. Sie ermöglichen die Berechnung der Zusammensetzung eines Copolymeren sowie der Verteilung der Sequenzen gleicher Monomereinheiten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration und dem Umsatzgrad. Zur Charakterisierung des Copolymerisationsverhaltens werden im allgemeinen die Copolymerisationsparameter („r-Werte“) verwendet, die jeweils für ein gegebenes Monomerpaar gültig sind und tabelliert vorliegen.

Die Sequenzlängenverteilungen wirken sich bei technischen Copolymeren häufig stark auf die physikalisch-technischen Eigenschaften aus. Dies wird an zwei Beispielen diskutiert:
 1. Äthylen-Propen-Kautschuk. Erwünscht ist, daß bei beiden Komponenten keine längeren Sequenzen (>10–15) auftreten, um die Kristallisation des Produktes möglichst völlig zu unterdrücken. Das kinetische Kriterium für einen geeigneten Katalysator ist ein möglichst niedriger Zahlenwert für das Produkt r_{Athylen} × r_{Propen}.
 2. Styrol-Butadien-Copolymere, bedeutsam als synthetische Elastomere. Während die Copolymerisationseigenschaften von Styrol und Butadien bei radikalischer Initiierung hinsichtlich der Sequenzlängenverteilung keine Probleme aufwerfen (erwünscht sind kurze Styrol-Sequenzen), unterscheiden sich die Reaktivitäten der beiden Monomeren bei anionischer Initiierung im allgemeinen so stark, daß diskontinuierliche Copolymerisationsverfahren ausscheiden. Mit kinetischen Rechnungen lassen sich geeignete Reaktionsbedingungen für einen kontinuierlichen Prozeß mit stationärem Reaktorzustand ermitteln^[1].

Die radikalische Copolymerisation läßt sich unter dem allgemeinen Gesichtspunkt des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität diskutieren, wie z.B. die Arbeiten von Bamford und Jenkins^[2] zeigen.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 30. April 1970] [VB 239]

[*] Dr. W. Ring
Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

[1] W. Ring, Makromolekulare Chem. 75, 203 (1964).

[2] A. D. Jenkins, Advances Free Radical Chem. 2, (1967) Nr. 2, 139–201.

Neues aus der Chemie der Insektensexuallockstoffe

Von Karl Eiter [*]

Die bisher bekanntgewordenen Insektensexuallockstoffe lassen sich in folgende Gruppen einteilen: ein- oder mehrfach ungesättigte, geradkettige oder wenig verzweigte Alkohole und ihre Ester; olefinische Carbonsäuren und ihre Ester; terpenartige, heterocyclische und aliphatische Substanzen.

Der Sexuallockstoff des Schwammspinnners (*Porthetria = Lymantria dispar*), der von Jacobson et al.^[1] als (+)-(1-Hexyl-10-hydroxy-3-cis-decenyl)acetat angegeben und stereospezifisch synthetisiert worden war, wurde von uns^[2] sowie von Stefanovic et al.^[3] stereospezifisch einheitlich synthetisiert und als biologisch unwirksam befunden. Die Einwände der amerikanischen Autoren^[1], daß geringe Beimengungen der trans-Verbindung die Aktivität inhibieren, wurden ad absurdum geführt, da Gemische des Syntheseproduktes mit wirk samen Extrakten im Elektroantennogramm (EAG)^[**] eindeutig aktiv waren. Desgleichen haben Jacobson et al.^[1] die Synthese des (1-Hexyl-12-hydroxy-3-cis-dodecenyl)acetats,

„Gyplure“, beschrieben, das ebenso wirksam wie der Schwammspinnerlockstoff sein sollte. Wir haben auch diese Substanz stereospezifisch synthetisiert und als völlig unwirksam befunden. Demnach kann die angegebene Konstitution für den Schwammspinnerlockstoff nicht richtig sein!

Der Sexuallockstoff der amerikanischen Küchenschabe (*Periplaneta americana*) wurde ebenfalls von Jacobson et al. als isoliert und in seiner Konstitution aufgeklärt angegeben; nach der Totalsynthese dieses Cyclopropanderivates durch Day und Whiting^[4], das sich als biologisch unwirksam erwies, haben sie ihre Befunde als unrichtig zurückgezogen.

Der Sexuallockstoff der roten Baumwollkapselraupe (*Pectinophore gossypiella* S.) „Pink bollworm moth“ ist laut Jacobson et al.^[5] 10-Propyl-5-trans, 9-tridecadien-1-ol, „Propylure“. Eine sterisch uneinheitlich durchgeführte Synthese lieferte uns ein biologisch völlig unwirksames Material. Jacobson^[6] hat die Synthese nachgearbeitet und aus dem Isomerengemisch die reine trans-Verbindung mit voller Aktivität abgetrennt. Es sollten 15–20 % cis-Verbindung den Lockstoff völlig inaktivieren! Dieser Befund ist der gleiche wie beim Schwammspinnerlockstoff und daher nicht sehr wahrscheinlich, vor allem, wenn die Wirksamkeit von Propylure im Feldversuch von der Anwesenheit von Aktivatoren (*N,N*-Diäthyl-m-tolusäureamid = Mückenrepellens Autan®) abhängen soll^[7] und gezeigt wurde, daß 7-cis-Hexadecenylacetat, „Hexalure“, weitaus wirksamer als Propylure sein sollte und hier die trans-Verbindung nicht die Lockwirkung inhibiert^[8]!

Die Pheromone anderer Insekten, die vielleicht nur ein quantitativ definiertes Gemisch von drei oder vier synergistisch wirkenden Komponenten sind, können bei der Ungeklärten

heit der Wirkungsweise kaum als Modelle für die Untersuchung des Problems dienen, ob Schadinsekten durch Sexuallockstoffe spezifisch und zentral angelockt werden können oder nicht. Diese Kardinalfrage des modernen Pflanzenschutzes kann bei der herrschenden Konfusion auf diesem Forschungsgebiet zur Zeit immer noch nicht beantwortet werden.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 16. April 1970 und GDCh-Ortsverband Erlangen, am 29. Mai 1970] [VB 238]

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Eiter
Farbenfabriken Bayer,
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] M. Jacobson, M. Beroza u. W. A. Jones, Science (Washington) 132, 1011 (1960); J. Amer. chem. Soc. 83, 4819 (1961).

[2] K. Eiter, E. Truscheit u. M. Boneß, Liebigs Ann. Chem. 709, 29 (1967).

[**] Unter einem Elektroantennogramm versteht man die Aufzeichnung der elektrischen Potentiale, die an den Antennenrezeptoren nach Auftreffen von Lockstoffmolekülen ablesbar sind (Mikroelektroden).

[3] D. Stefanovic, B. Grujić u. D. Mičić, Jästata Bilja 73, 235 (1963).

[4] A. C. Day u. M. C. Whiting, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 368; 1966, 64.

[5] W. A. Jones, M. Jacobson u. D. F. Martin, Science (Washington) 152, 1516 (1966).

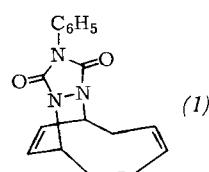
[6] M. Jacobson, Science (Washington) 163, 190 (1969).

[7] W. A. Jones u. M. Jacobson, Science (Washington) 159, 99 (1968).

[8] N. Green, M. Jacobson u. J. C. Katter, Experientia 25, 682 (1969).

RUNDSCHEAUF

Die Cycloaddition von *cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraen* an *4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion* untersuchten A. G. Anastassiou und R. P. Cellura. Bei –78 °C erhielten sie in

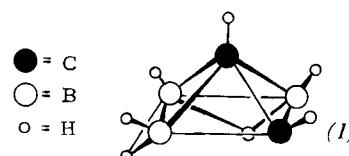


ca. 60-proz. Ausbeute ausschließlich das Addukt (1), Fp = 181–183 °C, das sich NMR-spektroskopisch von den ebenfalls denkbaren Isomeren unterscheiden ließ. / Tetrahedron Letters 1970, 911 — Kr. [Rd 181]

Die photochemischen Primärprozesse von *Tetramethyl-p-phenylenediamin* (TMPD) untersuchten J. T. Richards und J. K. Thomas in Cyclohexan, Äthanol und Wasser. In Cyclohexan beobachtet man Singulettfluoreszenz der Halbwertszeit 3.2 ns sowie das Absorptionsspektrum des Triplettzustandes, der durch Triplett-Triplett-Lösung mit verzögter Fluoreszenz entleert wird. N_2O , SF_6 und CO_2 löschen die Singulettfluoreszenz; N_2O reagiert auch mit Triplett-TMPD zu einem Charge-transfer-Komplex. In Äthanol hat die Singulettfluoreszenz eine Halbwertszeit von 5.1 ns; auch der Triplettzustand wird beobachtet, verschwindet aber schon in einigen hundert Nanosekunden. Bei der Photolyse von TMPD in Wasser wird weder Fluoreszenz noch Triplettabsorption beobachtet, sondern das TMPD-Kation (Wursters Blau) und hydratisierte Elektronen. Die Energiedifferenz zwischen Anregungslicht (3.6 und 4.75 eV entsprechend 3472 und 2650 Å) und Ionisationsenergie von gasförmigem TMPD (etwa 7 eV) wird hier durch den Energiegewinn bei der Solvatation der entstandenen Ionen aufgebracht. Zweiquantenzprozesse wurden auch mit Laseranregung nicht beobachtet. / Trans. Faraday Soc. 66, 621 (1970) — Hz. [Rd 195]

Adamantan als Matrix zur Herstellung und Konservierung von Radikalen empfehlen D. E. Wood und R. V. Lloyd. Beispiele für die durch Röntgenbestrahlung erzeugten Radikale sind tert.-Alkyl, Benzyl, Phenoxy, Semichinon und Tropyl; ihre Halbwertszeit bei Raumtemperatur liegt in der Größenordnung von 10 Std. Da Adamantan eine unpolare Matrix mit praktisch kugelförmigen Hohlräumen ist, können die Radikale ziemlich frei rotieren; ihre ESR-Spektren sind daher im allgemeinen bei Temperaturen von –120 bis +80 °C isotrop. Eine neue Klasse von Radikalen wurde durch Röntgenbestrahlung aliphatischer Amine erhalten; ein Proton in α -Stellung zur Aminogruppe tritt dabei aus. Die Spindichte am trigonalen Kohlenstoff beträgt bei dieser Art von Radikalen im Durchschnitt etwa 0.63; demnach ist etwa 1/3 der Spindichte delokalisiert, vermutlich zum Stickstoff hin. / J. chem. Physics 52, 3840 (1970) — Hz. [Rd 192]

Ein neues Carboran-Käfigsystem, $1,2-\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$, beschreiben D. A. Franz und R. N. Grimes. Die Verbindung 1,2-Dicarbanido-pentaboran (1), Vertreter einer neuen Klasse kleiner Carborane, ist mit Pentaboran, B_5H_9 , isoelektronisch und isostrukturrell. (1) wird in 3–4 % Ausbeute durch Gasphasenreaktion von Tetraboran mit überschüssigem Acetylen bei



50 °C erhalten und gaschromatographisch gereinigt. Die Konstitution wurde aufgrund von IR-, NMR- und Massenspektrum festgelegt. (1) ist in der Dampfphase bei 50 °C beständig, polymerisiert aber rasch bei Raumtemperatur in flüssiger Phase. Bei 50 °C reagiert es rasch mit B_2H_6 , nicht aber mit B_4H_{10} . / J. Amer. chem. Soc. 92, 1438 (1970) — Ma. [Rd. 189]