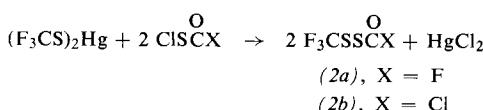


Die Bestrahlungszeit (15 bis 40 Std.) hängt vom Fluorierungsgrad der Reaktanden ab. Bei den über Radikale ablaufenden Reaktionen^[4] entstehen komplexe Gemische von Produkten, die sich durch Destillation (1 m-Drehbandkolonne) trennen und gaschromatographisch reinigen lassen.

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



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)CSCl 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]	J _{FF} (Hz)
(1a)	8/760	—	42.0 d (CF ₃) —53.0 q (COF)	19.5
(1b)	46.8/760	—	43.1	—
(2a)	65/760	—	46.5 d (CF ₃) —41.5 q (COF)	2.0
(2b)	103.9/760	—	46.2	—
(2c)	164/760	—44	34.7	—
(2d)	96.6/760	—76	33.3 d (CClF ₂) —42.3 t (COF)	2.2
(2e)	143/760	—	26.4 d (CCl ₂ F) —45.0 d (COF)	2.4
(2f)	158/750	—	38.9 d (CF ₃) —44.3 d (COF) 56.0 dq (CClF)	I ₁ = 9.6 I ₂ = 2.0
(3)	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 $r_{\text{Äthylen}} \times r_{\text{Propen}}$. 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 Schwammspinners (*Porthetria = Lymantria dispar*), der von Jacobson et al.^[1] als (+)-(1-Hexyl-10-hydroxy-3-cis-deceny)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 wirksamen Extrakten im Elektroantennogramm (EAG)^[**] eindeutig aktiv waren. Desgleichen haben Jacobson et al.^[1] die Synthese des (1-Hexyl-12-hydroxy-3-cis-dodeceny)acetats,