

b) Ionische Heteropolymere

Das ungleichmäßig lösliche Molekül A-B kann auch aus einem nicht-ionischen Teil A (z.B. einer Kohlenwasserstoffkette) und einem ionisierbaren Teil B bestehen. B kann beispielsweise Polyacrylsäure, Polyphosphorsäure oder sulfonierte Polystyrol sein. Wird als Lösungsmittel S ein Monomeres gewählt, in dem A löslich, B aber unlöslich ist, so hat man ähnliche Verhältnisse wie bei den nicht-ionischen Heteropolymeren.

Als Beispiel kann ein Seifenmolekül dienen, das aus einer langen fettlöslichen Kette besteht – wenn diese im Vergleich zu den Teilen der nicht-ionischen Copolymeren auch relativ kurz ist – und in dem sich der ionische Teil auf eine einzige Gruppe, beispielsweise die Carboxylgruppe, beschränkt.

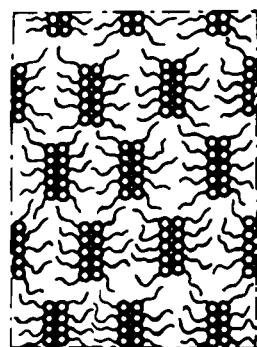


Abb. 4. Bandstruktur einer Seife.

o Carboxylgruppe — Kohlenwasserstoffrest

Zu interessanten Ergebnissen führte die Kombination des Kaliumsalzes der 10-(p-Äthylphenyl)-undecansäure mit Styrol [8,9]. Das Styrol wurde der Seife bei 15 °C bis

[8] F. Husson, J. Herz u. V. Luzzati, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 3290 (1961).

[9] J. Herz, F. Husson u. V. Luzzati, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 3462 (1961).

zur Sättigung zugegeben. Man erhielt eine aus den Carboxylgruppen aufgebaute Bandstruktur (Abb. 4). Die Zwischenräume nahmen die Kohlenwasserstoffketten und das Styrol ein. Diese Struktur liegt auch nach der Polymerisation des Styrols noch vor, wie das Röntgendiagramm zeigt. Das Produkt ist weich und stark hydrophisch.

4. Schlußbetrachtungen

Bei den Heteropolymeren lassen sich zwei Gruppen unterscheiden: die isotropen Heteropolymeren, die aus einem Homopolymeren mit einer Vielzahl darin eingeschlossener unlöslicher kleiner Kerne bestehen, sowie die anisotropen oder organisierten Heteropolymeren, deren sichtbare Mikrobereiche eine submikroskopische Schicht- oder Zylinderstruktur besitzen. Die Struktur der untersuchten Verbindungen war völlig stabil.

Die hier angeführte Methode gestattet die Darstellung von festen Hochpolymeren, in denen Partikel dispergiert sind, deren Material, Form, Größe und Konzentration innerhalb weiter Grenzen variabel ist. Heteropolymere mit anisotropen Lamellen- oder Zylinderstrukturen zeichnen sich durch ihre dielektrischen und optischen Eigenschaften aus. Einen großen Fortschritt würde es bedeuten, wenn es gelänge, die Zonen regelmäßiger Struktur zu vergrößern entsprechend etwa der Züchtung von Einkristallen. Überdies könnte der Aufbau von organisierten Polymeren mit einer „unlöslichen“ ionischen Phase zu elektrolytischen Kondensatoren oder zu Verstärkern mit besonderer Charakteristik führen. Darauf hinaus wäre an den Aufbau von sehr dünnen Fäden oder Filmen oder porösen Substanzen zu denken.

Heteropolymere könnten vielleicht auch als Grundlage für Sprengstoffe oder feste Treibstoffe verwendet werden.

Eingegangen am 22. November 1962 [A 275]
Übersetzt von Dr. W. Ruske, Berlin

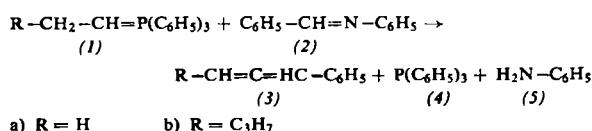
ZUSCHRIFTEN

Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Schiffschen Basen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. F. Seng

Institut für Organische Chemie der TH München

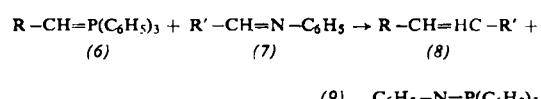
Phosphinalkylenen (1), die in β-Stellung zum Phosphoratom eine CH₂-Gruppe tragen, setzen sich bei 130–150 °C mit Benzalanilin (2) folgendermaßen um:



Aus Triphenylphosphin-äthylen (1a) und (2) wurden Phenylallen (3a), 62 % Ausb.) und Triphenylphosphin ((4), 60 % Ausb.) neben Anilin ((5), 56 % Ausb.) erhalten. Analog bildet sich aus Triphenylphosphinbutylen (1b) 1-Phenyl-3-

propylallen ((3b), 46 % Ausb.), das nach dem IR-Spektrum durch das isomere Acetylenderivat verunreinigt ist.

Phosphinalkylene, die in β-Stellung zum Phosphoratom keine CH₂-Gruppe besitzen (6), reagieren bei 150–180 °C mit Schiffschen Basen (7) analog einer Wittigreaktion zu Olefinen (8) und Triphenylphosphin-phenylimid (9):



Olefine aus Phosphinalkylenen und Schiffschen Basen:

R	R'	(8)	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Stilben	50
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH=CH	1,4-Diphenylbutadien	68
C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	1,4-Diphenylbutadien	68

Eingegangen am 17. Januar 1963 [Z 484]
Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.