

Über die Zusammensetzung gehärteter Polyesterharze

Von Dr. W. FUNKE und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Ungesättigte Polyester aus Fumarsäure, Adipinsäure und Butandiol-1,4, mit verschiedenen Mengen Monostyrol gemischt, wurden unter gleichen Bedingungen mit 0,1 Gew. % Benzoylperoxyd und Dimethylanilin gehärtet. Die dreidimensional vernetzten Polyesterharze lassen sich durch Hydrolyse ihrer Esterbindungen mit benzyl-alkoholischer Kalilauge vollständig abbauen. Es entstehen lösliche polymere Hydrolyseprodukte aus polymerisierten Styrol und Fumarsäure-Einheiten. Die molare Zusammensetzung aus Styrol und Fumarsäure wurde durch Elementaranalyse (Sauerstoff-Gehalt) bestimmt. Nach Bild 1 besteht zwischen

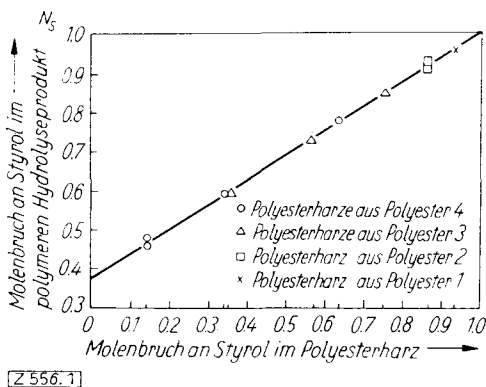


Bild 1. Beziehung zwischen der Zusammensetzung der gehärteten Polyesterharze und der polymeren Hydrolyseprodukte an Styrol und Fumarsäure

der molaren Zusammensetzung der Polyesterharze und der molaren Zusammensetzung der daraus erhaltenen polymeren Hydrolyseprodukte ein linearer Zusammenhang. Damit kann aus der Zusammensetzung der Polyesterharze die Zusammensetzung der polymeren Hydrolyseprodukte berechnet werden.

Über die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Polyesterharze und der polymeren Hydrolyseprodukten hinaus, zeigt Bild 2 die Beziehung zwischen der molaren Zusammensetzung der Polyesterharze aus Styrol und Fumarsäure-Einheiten und der Molausbeute an polymerisierten Styrol- und Fumarsäure-Einheiten.

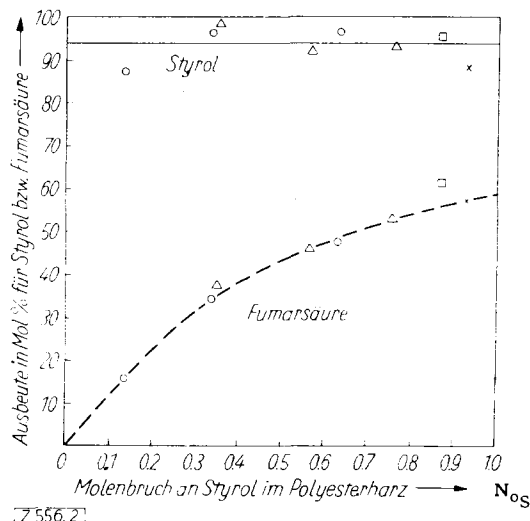


Bild 2. Ausbeute an polymerisiertem Styrol und Fumarsäure in Mol %

Es ergibt sich: 1. Die Ausbeute an polymerisiertem Monostyrol ist unabhängig von der Zusammensetzung des Fumarsäure-Adipinsäure-Butandiol-Polyesters und liegt konstant bei ca. 94 Mol %. 2. Die Ausbeute an polymerisierten Fumarsäure-Einheiten nimmt mit steigendem Styrol-Gehalt im Polyesterharz zu. 3. Bei praktisch styrol-freiem ungesättigtem Polyesterharz ist keine Ausbeute an polymerisierter Fumarsäure zu erwarten. Die in Polyesterketten eingebauten Fumarsäure-Einheiten polymerisieren also unter den Härtingsbedingungen nicht mit sich selber. 4. Der Grenzfall, der durch den Schnittpunkt der Kurve für die

Fumarsäure-Ausbeute mit der Ordinate $N_{OS} = 1$ dargestellt wird, zeigt, daß die Ausbeute an einpolymerisierten Fumarsäure-Einheiten auch bei sehr großem Überschuß an Styrol gegenüber Fumarsäure-Einheiten ~ 60 Mol % nicht übersteigt. — Das Mischungsverhältnis technisch verwendeter Polyesterharze liegt etwa zwischen 0,3–0,8 Molenbruch an Styrol im Polyesterharz. Nach Bild 2 ist dann eine Ausbeute an einpolymerisierter Fumarsäure zwischen 35–55 Mol % zu erwarten.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzungen unserer Polyesterharze und die sich daraus ergebenden Molverhältnisse in den entspr. polymeren Hydrolyseprodukten.

Polyester		Ungesätt. Polyesterharz		Polymeres Hydrolyseprod.	
Ungesätt. Polyester Nr.	Mal-säure-anhydrid Gew.-%	Styrol Gew.-%	Fumarsäure Mol % d. Gesamtmenge an Monomerein.	Molverhältn. Styrol: Fumarsäure:	
				Gehärt. Polyester-Harz	Polymer. Hydr.-prod.
1	8	50	7	13,75 : 1	22,5 : 1
2	16	50	13	6,44 : 1	11,5 : 1
3	31	50	25	3,08 : 1	5,8 : 1
4	65	50	37	1,73 : 1	3,6 : 1
3	31	30	43	1,32 : 1	2,8 : 1
3	31	24	65	0,54 : 1	1,45 : 1
4	65	15	66	0,51 : 1	1,42 : 1
4	65	10	87	0,15 : 1	0,85 : 1

Tabelle 1

Die Frage nach der Zusammensetzung der beim Abbau isolierten polymeren Hydrolyseprodukte umfaßt die Frage, ob bei der Härtung der untersuchten Polyesterharze auch reines Polystyrol entsteht. Aus unseren Untersuchungen (fraktionierte Fällung mit Bestimmung des O-Gehaltes und der Säurezahl der einzelnen Fraktionen, Löslichkeits- und Extraktionsversuchen, Craig-Verteilung) kann man schließen, daß im Bereich der gewählten Polyesterharzzusammensetzungen bei der Härtung keine wesentlichen Mengen freien Polystyrols entstehen. Also sind die von uns isolierten polymeren Hydrolyseprodukte Copolymerisate.

Eingegangen am 5. Dezember 1957 [Z 556]

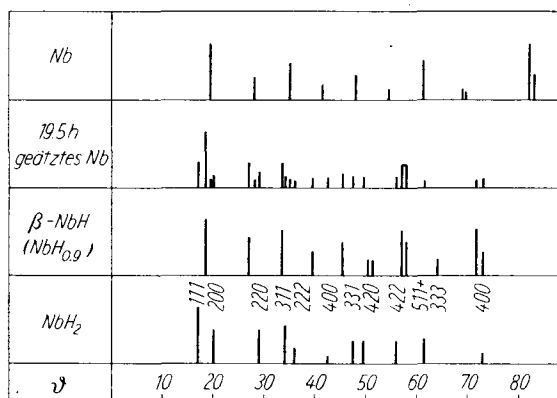
Niob-dihydrid

Von Prof. Dr. G. BRAUER

und Dipl.-Chem. HORST MÜLLER

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Brs.

Wir behandelten Niobmetallpulver in Platin-Gefäßen mit 10proz. Flußsäure und stellten röntgenographisch fest, daß dabei neben Niobmetall zwei weitere Phasen entstehen. Die erste dieser neuen Phasen hat eine pseudokubische Gitterkonstante $a = 3,44$ kX und erweist sich damit und aus der Intensitätsabfolge der Debye-Scherrer-Linien als β -Niobhydrid ($NbH_{0,86}^{1)}$). Die andere neue Phase besitzt ein Röntgenlinienmuster, das sich kubisch mit einer Konstanten $a = 4,54$ kX indizieren läßt. Nimmt man beim Behandeln mit 10proz. Flußsäure nicht Niobmetall, sondern β -Niobhydrid ($NbH_{0,86}$) als Ausgangsmaterial, so erhält man die zweite neue Phase röntgenographisch rein. Durch Erhitzen im Vakuum bei etwa 300 °C erhielten wir daraus β -Niobhydrid zurück, durch Erhitzen auf 1000 °C Niobmetall. Das dabei abgegebene Gas



[Z 551]

Bild 1

Schematische Darstellung von Röntgendiagrammen der Niobhydride, die durch Einwirkung von Flußsäure auf Nb oder β -NbH entstehen

wurde mit einer Töpler-Pumpe gesammelt und als reiner Wasserstoff analysiert. Aus dessen Menge folgt, daß es sich bei der neuen Phase um Niob-dihydrid, NbH₂, handelt. Das Dihydrid bildet sich offenbar durch Einwirkung des atomaren Wasserstoffs, der sich bei der Behandlung von Niob oder β -Niobhydrid mit Flußsäure bildet.

Im Gitter von NbH₂ haben die Niob-Atome eine kubisch flächenzentrierte Anordnung. Wir vermuten die Wasserstoff-Atome in den Tetraederlücken und schreiben der neuen Verbindung

Fluorit-Struktur zu. Sie schließt sich damit den Dihydriden von La, Ce, Pr, Nd, Sm²⁾, Gd³⁾, Ti⁴⁾, Hf⁵⁾, Zr, Th⁶⁾ und Pu⁷⁾ an.

Eingegangen am 27. November 1957 [Z 551]

- ¹⁾ G. Brauer u. R. Hermann, Z. anorg. allg. Chem. 274, 11 [1953]. — ²⁾ C. E. Holley jr. u. a., J. phys. Chem. 59, 1226 [1955]. — ³⁾ G. E. Sturdy u. R. N. R. Mulford, J. Amer. chem. Soc. 78, 1083 [1956]. — ⁴⁾ T. R. P. Gibb jr. u. H. W. Kruschwitz jr., ebenda 72, 5365 [1950]. — ⁵⁾ S. S. Sidhu, Acta crystallogr. [London] 7, 447 [1954]. — ⁶⁾ R. E. Rundle, C. G. Shull u. E. O. Wollan, ebenda 5, 22 [1952]. — ⁷⁾ R. N. R. Mulford u. G. E. Sturdy, J. Amer. chem. Soc. 77, 3449 [1955].

Versamlungsberichte

Hans-Fischer-Gesellschaft

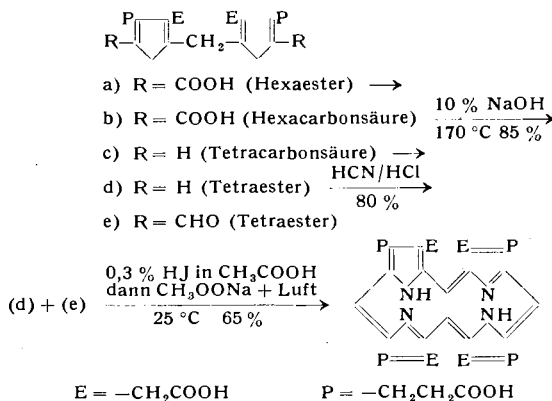
19. und 20. September 1957 in München

Die 2. Vortragstagung der Gesellschaft fand in der Technischen Hochschule München statt. Sie wurde gemeinsam mit der Münchener Chemischen Gesellschaft und dem GDCh-Ortsverband München veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

S. F. MacDONALD und K. H. MICHL, Ottawa (Canada): *Synthesen der Uroporphyrine und ihrer Vorstufen* (vorgetr. von K. H. Michl, Burghausen).

Zusammenfassend wurde über folgende Arbeiten berichtet: Synthesen der Uroporphyrine unter Verwendung von H. Fischers allgemeinen Methoden¹⁾, die Synthese deren reduktiver Abbauprodukte²⁾ und die Synthese des Porphobilinogens³⁾. Weiterhin wurde behandelt die Herstellung 5,5'-freier Dipyrromethane und deren Überführung in Uroporphyrine⁴⁾, z. B.:



W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Berlin: *Neue Untersuchungen über Fermentmodelle.*

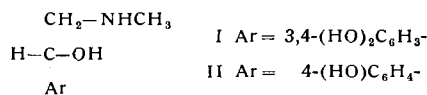
Als Enzymmodelle wurden die DL-enantiomorphen und einige diastereomere Formen der mesohäm-instituierten Polypeptide vom Glycin-, Asparagin- und Lysin-Typ im Hinblick auf den Kettenaufbau (Endgruppen, Aminosäure-Sequenzen), optische und katalytische Eigenschaften geprüft. Die beobachtete Aktivierung der prosthetischen Gruppe wurde zurückgeführt auf Wechselwirkungen der Polypeptidkette mit der prosthetischen Gruppe und dem Substrat, auf die energiefortleitenden Eigenschaften der Peptidkette, auf Übertragung von Schwingungsenergie durch thermische Anregung, auf angeregte Zustände und Konstellationseffekte. Die Betrachtung als mesomeriefähiges System, wobei die Peptidkette bei photochemischen bzw. Redox-Vorgängen kurzzeitig radikalischen Charakter annehmen kann, läßt den Mechanismus des Ladungstransportes vom Substrat über die prosthetische Gruppe zum Elektronenacceptor verstehen. Der Nachweis von Einschlußbezirken an Hochmolekularen und die an ihnen beobachteten Polarisationswirkungen, Racematspaltungen von DL-Aminosäuren mit einschlußbegünstigenden Atomgruppen, wie die Trichloroacetyl-Gruppe bzw. die aromatischen und heterocyclischen Seitenketten von Aminosäuren, der radiometrische Nachweis von Gaseinschlusssystemen und deren Bedeutung für Reaktionsort und Reaktionsmechanismus des Elektronenacceptors in Redoxasen haben zum Aufbau von lianaren Oxydase-Modellen sowie zu

Synthesevorstufen von Modellen mit cyclischen Bereichen geführt. Es wurde über die Synthese cyclischer, 20- bis 29-gliedriger Disulfide vom Glycin-, Alanin-, Lysin- und Tyrosin-Typ berichtet. Das cyclische Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins lieferte mit Chinon die erste kristallisierte Einschlußverbindung vom Peptid-Typus. Diese Beobachtungen über die auf Grund der räumlichen Anordnung der Tyrosin-Reste eintretende Adduktbildung sowie die Bedeutung der Seitenketten von Aminosäuren für Addukt- und Zwischenstoffwirkungen und besonders die bevorzugte Adduktbildung von aus natürlichen (L)-Aminosäuren aufgebauten, vernetzten Polypeptiden mit den unnatürlichen D-Formen der Aminosäuren führen zu dem Schluß, daß cyclische Substrat-Einschlußbereiche zur Erklärung der sterischen Spezifität der Enzyme nicht ausreichen. Es wird angenommen, daß die Seitenketten der Enzym- α -Helix mit nach innen gerichteten, ihnen zugewandten Seitenketten der Substrat-Helix oder des Substrats miteinander kooperieren, d. h. miteinander in zwischenmolekulare Wechselbeziehungen treten; die dadurch sich ergebende Spezifität ist augenfällig, sie ist auch sterisch eindeutig. Im Modell kann man zeigen, daß bereits die konfigurate Umstellung einer Einheit in der Enzym- oder Substrat-Helix die zwischenmolekularen Wechselbeziehungen in Frage stellt.

P. PRATESI, Pavia: *Die Konfiguration des Adrenalins und ihre biologische Bedeutung.*

Es gelang chemisch die Konfiguration des Adrenalins und des p-Sympathols über die 3-Amino-4-methoxymandelsäure und die 4-Oxymandelsäure mit der Konfiguration der Mandelsäure in Beziehung zu bringen. Die notwendigen chemischen Umwandlungen wurden zuerst an den racemischen Verbindungen ausgeführt⁵⁾. Nachher wurden sie vom Vortr., A. La Manna, A. Campiglio und V. Ghislandi auf die optisch aktiven Verbindungen ausgedehnt, und zwar mit dem Unterschied, daß das optisch aktive Adrenalin und p-Sympathol in O³, O⁴-Dimethyl-N-acetyl-adrenalin bzw. in O⁴-Methyl-N-acetyl-sympathol verwandelt wurden und als solche mit den entspr. Verbindungen, die ausgehend vom Methylester der 3-Amino-4-methoxy-mandelsäure bzw. vom Methylester der 4-Methoxymandelsäure gewonnen wurden, verglichen.

Als Ergebnis dieser Umwandlungen müssen dem linksdrehenden (nat.) Adrenalin und dem linksdrehenden p-Sympathol die Konfigurationen I bzw. II, zugeschrieben werden:



Auf Grund der Cahn-Ingold-Regel wurde vorgeschlagen, dem linksdrehenden (nat.) Adrenalin und dem linksdrehenden p-Sympathol das Präfix D zu geben. Dieses entspricht dem Präfix, das man den beiden Formeln auch auf Grund ihrer chemischen Beziehungen zur D(-)-Mandelsäure zuschreiben kann. Die D-Konfiguration ist eines der Merkmale, die sowohl die sympathomimetische als die metabolische Wirkung des Adrenalins bedingen.

Die Kenntnis der Konfiguration der optisch aktiven sympathomimetischen Amine wird das Studium der Stereospezifität der Enzyme, welche vermutlich in die Biosynthese, Wirkung und Entfernung dieser Substanzen verwickelt sind, ermöglichen.

Vortr. berichtet ferner über Untersuchungen mit Prof. H. Blaschko, Oxford, zur Stereospezifität von Aminoxydase aus Kaninchenleber. Diese wirkt in gleichem Maße auf D- und L- β -Phenyl- β -oxyäthylamin. Ebenso üben die beiden Amphetamine

- ⁵⁾ P. Pratesi, A. La Manna, A. Campiglio u. V. Ghislandi, XVI. Internat. Kongr. für reine u. angew. Chemie, Paris, 18.—24. Juli 1957. Résumés des Communications, Bd. II, S. 143.