

in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Knick in Kurve IV bei 150 °C zeigt den amorphen Anteil, der in der Folie noch vorhanden ist. Die Zugspannung von 1 kg/mm² bei höherer Temperatur ist nicht mehr in der Lage, die Folie weiter zu dehnen.

IV. Dielektrischer Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Feinstruktur der Folien beeinflusst nicht nur die mechanischen, sondern auch die elektrischen Eigenschaften. Abb. 9 zeigt die Änderungen im dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 1 kHz.

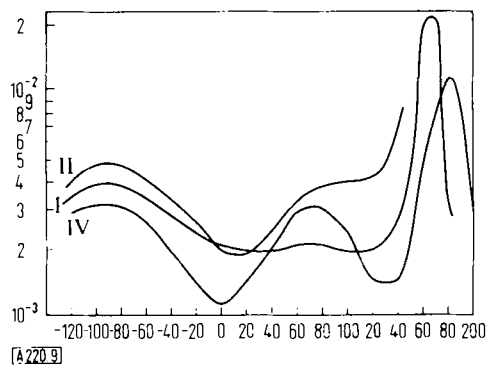


Abb. 9. Dielektrischer Verlustfaktor der in Abb. 6 beschriebenen Folien I, II und IV in Abhängigkeit von der Temperatur. Ordinate: Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 1 kHz Abszisse: Temperatur [°C]

Bei der unveränderten amorphen Gießfolie (I) fällt die geringe Abhängigkeit des $\tan \delta$ im praktisch wichtigen Bereich von -40 bis +140 °C auf. Erst oberhalb 140 °C, dem Erweichungspunkt, tritt das Hauptmaximum auf. Durch Streckung der Folie werden die Amplituden größer (Kurve II). Das Hauptmaximum verschiebt sich nach niedrigeren Temperaturen und überschneidet sich mit dem kleinen Maximum bei 70 °C. Über 145 °C hinaus konnte in diesem Fall nicht gemessen werden, weil die Folie stark zu schrumpfen begann. Für die kristallisierte und gestreckte Folie (Kurve IV) sind die $\tan \delta$ -Werte im allgemeinen geringer. Das Maximum bei 70 °C ist vom Hauptmaximum wieder sauber getrennt. Das Hauptmaximum liegt um 15 bis 20 °C bei höheren Temperaturen und ist niedriger als bei der nichtkristallisierten Folie (I).

V. Verhalten gegen Lösungsmittel

Durch die Kristallisation wird auch das Verhalten gegen Lösungs- und Quellmittel beeinflusst. Die Löslichkeit oder die Lösungsgeschwindigkeit wird erheblich herabgesetzt. Abb. 10 zeigt als Beispiel das unterschiedliche Verhalten der Folien gegen Cyclohexanol.

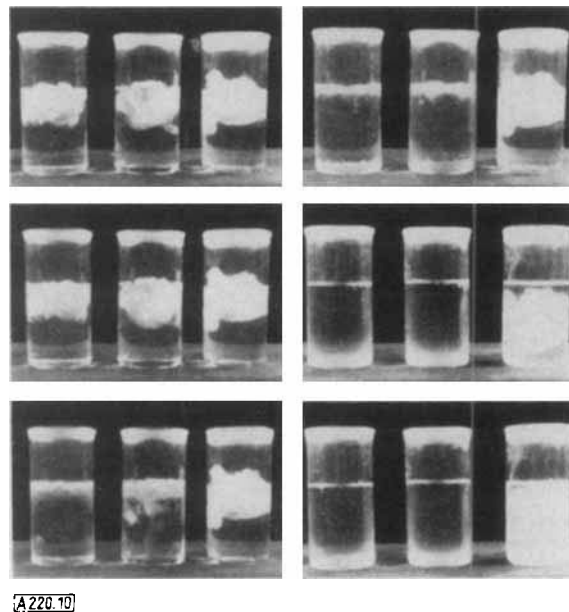


Abb. 10. Einwirkung von Cyclohexanol bei Raumtemperatur auf die in Abb. 6 beschriebenen Folien I, II und IV (jeweils von links nach rechts). Linke Spalte nach 5 sec nach 1 min nach 2 min Rechte Spalte nach 5 min nach 1 Std. nach 24 Std.

In 3 Bechergläser wurden gleiche Volumina Cyclohexanol und dazu gleiche Mengen der unveränderten, der gestreckten sowie der kristallisierten und gestreckten Folie gegeben. Alle Folien waren 0,02 mm dick und zusammengeballt. Die nicht-kristallisierten Folien sind schon nach einer Stunde gelöst, während die kristallisierte Folie nach 24 Stunden zwar stark gequollen, aber noch vorhanden ist.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 220]

ZUSCHRIFTEN

Spaltung von CC-Doppelbindungen mit Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. H. Henkler, Dr. Ch. Kosel, cand. Ing. E. Rauch, Jutta Schulz und Reingard Weber

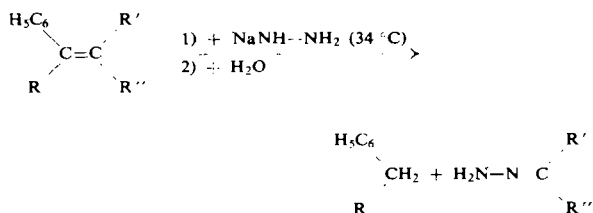
Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Natriumhydrazid spaltet in siedendem Äther unter Reinstickstoff die nachstehend aufgeführten Alkene an der olefinischen Doppelbindung, wobei jeweils ein N-freies und ein N-haltiges Spaltstück entsteht. Freies Hydrazin im Reaktionsgemisch erleichtert im allgemeinen die Spaltung, unterdrückt sie jedoch beim Stilben durch Förderung der konkurrierenden Reduktion zu Dibenzyl. Das N-freie Spaltstück wurde in allen Fällen isoliert; die Ausbeuten betragen in der Regel über 80 %.

Versuchsergebnisse: Styrol [1] → Toluol (3h, 81 %); β -Methylstyrol → Toluol (8h, 86 %); β -Äthylstyrol → Toluol (6h, 83 %); trans-Stilben → Toluol [2] (1h, 32 %); α -Methylstyrol → Phenyläthan (6h, 84 %); α -Phenylstyrol → Diphenylmethan (6h, 97 %); β , β -Dimethylstyrol → Toluol (6h, 74 %).

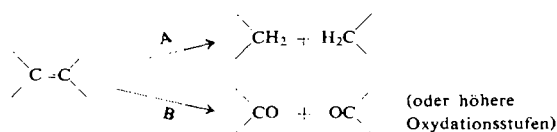
Bei den Versuchen mit Stilben und β , β -Dimethylstyrol konnte außer dem N-freien Spaltstück auch das N-haltige Spaltstück isoliert und als Hydrazon (28 bzw. 53 %) des Benzaldehyds bzw. Acetons identifiziert werden. Bei den übrigen Spaltungen lieferte die saure Hydrolyse des hier nicht isolierten N-haltigen Spaltstücks [3] Formaldehyd bzw. Acetaldehyd (aus β -Methylstyrol; 78 %) bzw. Propionaldehyd (aus β -Äthylstyrol; 94 %). Die Spaltungen erfolgen daher sehr wahrscheinlich allgemein nach dem folgenden Schema; daß Formaldehyd nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden konnte, ist wohl auf Sekundärreaktionen des Formaldehydhydrazons zurückzuführen [4].

Phenylsubstituierte Äthylene verhalten sich demnach gegen Natriumhydrazid wie Carbonyl- [5a] und Azomethin- [6] Gruppen (O bzw. RN statt C₆H₅(R)C im obigen Schema).



Isolierte CC-Doppelbindungen werden nach unseren bisherigen Befunden von Natriumhydrazid nicht angegriffen. Eine Ausnahme macht die zum Phenylrest β-γ-ständige Doppelbindung des Allylbenzols, das in siedendem Äther durch Natriumhydrazid in Toluol (70 %) und eine bei der sauren Hydrolyse Acetaldehyd liefernde Verbindung gespalten wird. Unter der Einwirkung des stark basischen Natriumhydrazids wird offenbar die β-γ-ständige Doppelbindung in die α-β-Stellung verschoben und dann gesprengt.

In Fällen, in denen die Spaltung mit Natriumhydrazid zu einem Hydrazon oder Azin führt, kann sie, wie ein Versuch mit Stilben bestätigte, in einem Eintopfverfahren mit einer Wolff-Kishner-Reduktion in der Modifikation von Huang-Minlon [7] zu einer reduktiven Spaltung nach Schema A kombiniert werden.



Den Spaltungen mit einem Reagens, das sich als starkes Reduktionsmittel [5] erwiesen hat, dürfte besonders deshalb Interesse zukommen, weil bei allen bekannten Methoden zur Sprengung von CC-Bindungen unter Anwendung von Oxydationsmitteln nach dem Schema B gespalten wird.

Eingegangen am 18. Juni 1962 [Z 310]

[1] Vgl. die Addukt-Bildung bei 0°C: Th. Kauffmann, Ch. Kosel u. D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).

[2] Daneben entsteht Dibenzyl.

[3] Vom Formaldehyd, Acetaldehyd bzw. Propionaldehyd ist u. W. kein monomeres Hydrazon beschrieben.

[4] Bei einem Kontrollversuch ließ sich nach Umsetzen von Formaldehyd mit Hydrazin bei 20°C nur sehr wenig des eingesetzten Aldehyds aus dem angesäuerten Reaktionsgemisch abdestillieren.

[5] Th. Kauffmann u. Mitarbb.: (a) Angew. Chem. 72, 918 (1960); (b) ibid. 74, 248 (1962).

[6] Natriumhydrazid erwies sich als ausgezeichnetes Reagens zur Spaltung von CN-Doppelbindungen. Vgl. den Abbau von Chinoxalin bei 0°C: Th. Kauffmann und Mitarbb., Angew. Chem. 73, 540 (1961).

[7] J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946).

Photochemische Synthesen mit Jod-Verbindungen [*]

Von Prof. Dr. Norman Kharasch und Dr. L. Göthlich

Chemistry Department, University of Southern California, Los Angeles, Californien/USA

Jodaryl-Verbindungen geben durch Photolyse in aromatischen Solventien Polyaryl-Verbindungen in guter Ausbeute [1].

Die Übertragung dieser Reaktion auf verschiedenartige Jodverbindungen zeigt ihre allgemeine Anwendbarkeit.

Jodverbindung	Photolyse-dauer Std.	Produkt	Ausbeute %
1-Jod-2-phenylacetylen	12	Diphenylacetylen	50
1-Jod-2-tolylacetylen	12	Tolylphenylacetylen	62
Benzoyljodid	60	Benzophenon	12 [a]
2-Jodbenzaldehyd	48	3-Phenylbenzaldehyd	95 [a]
4-Jodbenzaldehyd	48	4-Phenylbenzaldehyd	90 [a]
Monojodessigsäure	24	Phenylessigsäure	67
Jodcyan	10	Benzonitril	50 [b]

[a] Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

[b] Als Benzoesäure.

Als Strahlungsquelle diente eine Niederdruck-Quecksilberdampf-Lampe aus „Vycor“-Glas 7900 mit wassergekühlten Elektroden, die im wesentlichen Licht der Wellenlänge = 2537 Å liefert. Die Bildung teiger Zersetzungsprodukte macht sich nur bei Belichtungszeiten über 48 Stunden stärker bemerkbar.

Mit der systematischen Untersuchung weiterer Jodverbindungen, dem Studium von Ringschlüssen und Reduktionsreaktionen vom Typus, ArJ → ArH und ArJ → ArD, sind wir beschäftigt. Über sie sowie über die Photolyse von Jodverbindungen in Tetrachlorokohlenstoff, die u. a. Hexachloräthan liefert, werden wir in Kürze berichten.

Eingegangen am 26. Juni 1962 [Z 308]

[*] Diese Arbeit wurde gefördert durch die National Science Foundation, USA.

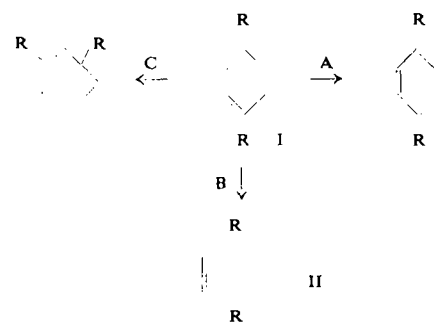
[1] W. Wolf u. N. Kharasch, J. org. Chemistry 26, 283 (1961) und folgende Veröffentlichungen.

Photoisomerisierung von 1.3-Cyclohexadienen

Von Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. J. H. Hartenstein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Photochemisch angeregte 1.3-Cyclohexadien-Derivate stabilisieren sich in der Regel unter Ringöffnung nach A [1].



Intramolekulare Isomerisierung nach B wurde bisher nur an zwei polycyclischen Systemen [2], nach C nur an Dehydroergosterin-acetat [1] und an Pentaphenyl-cyclohexadien [3] beobachtet.

Bei Untersuchungen zur konjugierten Addition photochemisch erzeugter Carbene an Diene [4] haben wir gefunden, daß eine Isomerisierung nach B auch bei einfach substituierten 1.3-Cyclohexadienen möglich ist. I, R = CO₂CH₃, λ_{max} (Äthanol) 309 mμ (ε: 13000), im PR-Spektrum je ein Singulett um τ = 2,42 (2 Protonen), τ = 5,95 (6 Protonen) und τ = 7,27 (4 Protonen), lieferte bei der Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner S 81 Hanau) in ätherischer Lösung in Gegenwart von CH₂N₂ als Sensibilisator II (R = CO₂CH₃) in ca. 70 % Ausbeute (farbloses Öl, Kp_{0,001} = 75–80°C). Als Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat ist II erstaunlich stabil. II zeigt im UV (210 mμ) nurmehr Endabsorption; das PR-Spektrum besteht aus einem 2-Protonen-Singulett (τ = 4,15), einem 6-Protonen-Singulett (τ = 6,23) und einem 4-Protonen A₂B₂-Multiplett (τ = 8,87).