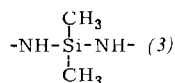


wicklung volumetrisch im geschlossenen System bestimmen. Unter diesen Bedingungen wird jedoch kaum Ammoniak freigesetzt, und das entstehende Polymer ist weniger vernetzt als das im offenen System gebildete.

Der Vernetzungsgrad wurde aus den NMR-Spektren ermittelt. Die Spektren der cyclischen Silazane (1) und (2) haben ein Signal bei $\delta = 0,06$ ppm, das den Methylprotonen zuzuordnen ist. Das Signal des Azoprotons ist äußerst breit und kaum zu sehen. Die Spektren der vernetzten Polymeren enthalten mehrere Signale, da sich die Methylprotonen in unterschiedlichen Umgebungen befinden. Das Signal bei $\delta = 0,09$ ppm ist den Protonen von Methylgruppen zuzuordnen, die sich an einem zwischen zwei sekundären N-Atomen stehenden Si-Atom befinden (3). Im Spektrum eines vollkommen linearen Polysilazans sollte nur dieses Signal auftreten.



Erhitzt man (1) mit NH_4Br 80 Std. auf $130\text{--}140^\circ\text{C}$ unter einem NH_3 -Druck von 4 atm, so entsteht ein Gleichgewichtsgemisch, das 55 % (1) und 20 % (2) enthält. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Stoffe hinterbleiben 20 % eines viscosen Rückstands, der sich als lineares Polysilazan mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 1200 erwies.

Das NMR-Spektrum des Polymeren enthielt ein einziges CH_3 -Signal bei $\delta = 0,09$ ppm sowie ein breites aber wohldefiniertes NH-Signal bei $\delta = 0,50$ ppm. Die Signale ließen sich infolge geringfügiger Überlappung nur annäherungsweise integrieren.

Die Fläche des CH_3 -Signals war 6- bis 6,5-mal so groß wie die des NH-Signals. Die Intensitäten der NH-Streck- und -Knickschwingungsbanden bei 3399 und 1159 cm^{-1} sind im IR-Spektrum des Polymeren so groß wie im IR-Spektrum von (1) [2], was gleichfalls für die Linearität des Polymeren spricht, denn im Spektrum des vernetzten Polysilazans sind beide Intensitäten stark vermindert.

Während sich NH_4Br in flüssigen oder geschmolzenen cyclischen Silazanen bei 140°C und Atmosphärendruck etwas löst, ist es bei 4 atm NH_3 -Druck unlöslich. Tatsächlich verläuft die Reaktion bei Abwesenheit von NH_4Br in gleicher Weise wie in Gegenwart von NH_4Br . Wird NH_3 aber durch ein Inertgas (Stickstoff) von gleichem Druck ersetzt, so tritt keine Reaktion auf. Offenbar katalysiert Ammoniak oder ein von ihm abgeleitetes Ion die Reaktion. Wir vermuten, daß der Mechanismus ähnlich der basisch katalysierten Polymerisation cyclischer Siloxane [3] ist. Hier wirkt das NH_2^- -Ion als Kettenstarter, während NH_4^+ die Kette abbricht. Das lineare Polymer hätte dann die Struktur



Mit $n = 15,2$ (was einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1200 entspricht) stimmt die berechnete Zusammensetzung des Polymeren mit der analytisch ermittelten gut überein.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 760]

[1] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 74, 588 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 458 (1962).

[2] H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 303, 219 (1960).

[3] W. T. Grubb u. R. T. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. 77, 1405 (1955).

Supraleitung beim In_3SbTe_2

Von Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau, Dr. K. Deneke und M. M. van der Meij

Philips Zentrallaboratorium GmbH., Laboratorium Aachen, und Philips Research Laboratories, Eindhoven, Holland

Die ternäre Phase In_3SbTe_2 mit NaCl-Struktur [1] ($a = 6,13$ Å), die auf dem quasibinären Schnitt InTe–InSb liegt, steht in enger Beziehung zur Hochdruckphase InTe(II) [2], die ebenfalls mit NaCl-Struktur kristallisiert [3] ($a = 6,16$ Å).

Diese Übereinstimmung kommt auch in den physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck. InTe(II) ist ein metallischer Leiter, der bei ca. $3,45^\circ\text{K}$ supraleitend wird [3,4]. Wir haben mit Widerstandsmessungen gefunden, daß In_3SbTe_2 ebenfalls ein metallischer Leiter mit Übergang zur Supraleitung ist. Der Widerstand nimmt von $7,2 \cdot 10^{-4}$ Ohm-cm bei Raumtemperatur linear mit der Temperatur ab und beträgt bei $4,2^\circ\text{K}$ $3,6 \cdot 10^{-4}$ Ohm-cm. Aus dem sehr scharfen Übergang zur Supraleitung ergibt sich eine Sprungtemperatur von $1,06^\circ\text{K}$. Die Sprungtemperatur steht innerhalb des Homogenitätsgebietes der Phase In_{1-x}Te (II), [wobei $0 < x < 0,18$] in Zusammenhang mit der formalen Wertigkeit für Indium [5]. Sie nimmt von ca. $3,45^\circ\text{K}$ für $\text{In}_{1,00}\text{Te}$ auf ca. 1°K auf der tellurreichen Seite ($\text{In}_{0,82}\text{Te}$) ab, während die formale Wertigkeit für Indium von 2,00 auf 2,44 zunimmt. Berücksichtigt man, daß die formale Wertigkeit für Indium im In_3SbTe_2 2,33 beträgt, so entspricht auch die Sprungtemperatur der ternären Phase zwanglos den Verhältnissen beim InTe(II).

Eingegangen am 10. Juni 1964 [Z 761]

[1] A. Rabenau u. K. Deneke, Angew. Chem. 74, 659 (1962).

[2] K. Deneke u. A. Rabenau, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] M. D. Banus, R. E. Hanneman, M. Strongin u. K. Goen, Science (Washington) 142, 662 (1963).

[4] H. E. Bömmel, A. J. Darnell, W. F. Libby, B. R. Tittmann u. A. J. Yencha, Science (Washington) 141, 714 (1963).

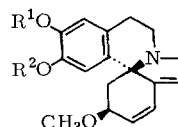
[5] S. Geller, A. Jayaraman u. G. W. Hull, jr., Appl. Phys. Letters 4, 35 (1964).

Totalsynthese des Erysotrins

Von Prof. Dr. A. Mondon und Dipl.-Chem. H. J. Nestler

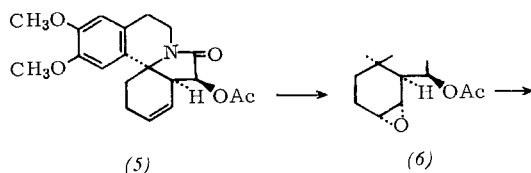
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die Synthese eines aromatischen Erythrina-Alkaloids ist bisher nicht gelungen, obwohl Verbindungen mit dem Erythrinan-Gerüst schon länger zugänglich sind [1–4]. Uns gelang jetzt die Totalsynthese des Erysotrins (1) [5,6], das in der



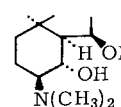
- (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$
 (2), $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$
 (3), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$
 (4), $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{H}$

Natur noch nicht gefunden wurde, dem aber als Methylierungsprodukt der Phenolalkaloide Erysodin (2), Erysovin (3) und Erysopin (4) eine Schlüsselstellung zukommt.



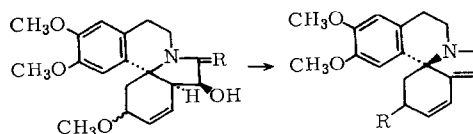
(5)

(6)



(7)

(8)



- (9a), (9b), $\text{R} = \text{O}$
 (10a), (10b), $\text{R} = \text{H}_2$

- (±)-(11a), $\text{R} = \text{OCH}_3$
 Pikrat, $\text{Fp} = 198^\circ\text{C}$
 (±)-(11b), $\text{R} = \text{OCH}_3$
 Pikrat, $\text{Fp} = 175^\circ\text{C}$

Das ungesättigte Acetoxy-lactam (5) [7] liefert mit Benzopersäure das α -Epoxid (6), das mit Dimethylamin zu (7) aufgespalten wird. Ein Abbau nach Cope über das N-Oxyd führt zum ungesättigten Diol-lactam (8), dessen Struktur durch Umwandlung in bekannte Erythrinan-Derivate gesichert wurde. Mit Methanol und Salzsäure wird (8) zu einem Gemisch der epimeren 3-Methyläther (9a) und (9b) umgelagert. Nach chromatographischer Trennung reduziert man beide Methyläther mit Lithiumalanat zu den Basen (10a) bzw. (10b), aus denen über die Mesylate die doppelt ungesättigten Basen (11a) bzw. (11b) erhalten werden. Die Ausbeuten bezogen auf (5) betragen 1,8 bzw. 2,4 %.

Das IR-Spektrum des Pikrats aus der Base (11a) in Chloroform stimmt mit dem Spektrum des Erysotrin-Pikrats überein und erlaubt so die Zuordnung der racemischen Basen (11a) zur natürlichen $\beta\beta$ -Reihe und von (11b) zur 3α -Reihe.

(11a) wird mit Dibenzoyl-(+)-weinsäure in die optischen Antipoden gespalten. Das schwerer lösliche Salz liefert eine rechtsdrehende Base, deren Pikrat (Fp = 161 °C, $[\alpha]_D^{25} + 140^\circ$ in Äthanol, c = 0,23) mit Erysotrin-Pikrat übereinstimmt [8].

Nach Spaltung des Pikrats und Destillation der Base kristallisiert das synthetische Erysotrin und schmilzt bei 97 °C (Lit. [6]: Fp = 97–98 °C).

Eingegangen am 15. Juni 1964 [Z 763]

- [1] B. Belleau, J. Amer. chem. Soc. 75, 5765 (1953); Chem. and Ind. 1956, 410; Canad. J. Chem. 35, 651 (1957).
- [2] A. Mondon, Angew. Chem. 68, 578 (1956); Chem. Ber. 92, 1461, 1472 (1959), und spätere Arbeiten.
- [3] V. Prelog, Angew. Chem. 69, 33 (1957); V. Prelog, A. Lange-mann, O. Rodig u. M. Ternbach, Helv. chim. Acta 42, 1301 (1959).
- [4] S. Sugawara u. H. Yoshikawa, Chem. Pharm. Bull. [Tokyo] 8, 290 (1960).
- [5] F. Koniuszy, P. F. Wiley u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 71, 875 (1949).
- [6] R. A. Labriola, V. Deulofeu u. B. Berinzaghi, J. org. Chemistry 16, 90 (1951).
- [7] K. F. Hansen, Dissertation, Universität Kiel 1960; A. Mondon u. K. F. Hansen, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 14, S. 5.
- [8] Professor V. Prelog danken wir für die Vergleichssubstanz.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Haftsysteme und Haftfestigkeit

Die DECHEMA veranstaltete vom 6. bis 9. April 1964 in Tutzing (Obb.) ein Symposium über „Haftsysteme und Haftfestigkeit“ [1]. Die Leitung der Diskussion hatte H. Fischer (Karlsruhe). K. Schäfer (Heidelberg) befaßte sich mit zwischenmolekularen Kräften. Für Haftsysteme kommen dabei van der Waals-, Dipol- und echte chemische Bindungskräfte in Frage. Aus den entsprechenden Potential-Kurven (Abhängigkeit des Potentials vom Teilchenabstand) lassen sich makroskopische (thermodynamische) Eigenschaften des betreffenden Materials mit beachtlicher Genauigkeit berechnen. Wenn man die Kraftart und die Abmessungen der miteinander in Wechselwirkung tretenden molekularen Gruppen vorgibt, können ideale Haftfestigkeiten angenähert ermittelt werden. So ergibt sich bei ausschließlicher Vorliegen von van der Waals-Kräften (z. B. zwischen $-\text{CH}_2-$ oder CH_3 -Gruppen) eine theoretische Haftfestigkeit von ca. 2000 kp/cm². Wenn die Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich ist, kann eine erheblich höhere Haftfestigkeit erwartet werden. Die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen in der Fläche zwischen den sich berührenden Stoffen beträgt im allgemeinen nur 10–20 % der Zahl der reinen van der Waals-Bindungen. Trotzdem kommt durch die Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich noch eine Haftfestigkeit von etwa 3000 kp/cm² zustande. Chemische Bindungen würden Haftfestigkeiten von etwa 50000 kp/cm² bewirken. Aus der Größenordnung von etwa 5000 kp/cm² für die normalerweise auftretenden Haftkräfte kann geschlossen werden, daß van der Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen für die Haftfestigkeit verantwortlich sind. Wenige chemische Bindungen könnten die Haftfestigkeit eines Systems erheblich verbessern. – H. Krupp (Frankfurt/M.) wies in der Diskussion auch auf die Möglichkeit der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht hin. Sie könnte durch Elektronenübergänge zwischen den sich berührenden Medien auf Grund ihrer unterschiedlichen Austrittsarbeit für Elektronen entstehen. Die Größe der (elektrostatischen) Haftkräfte sollte sich abschätzen lassen.

H. Mark (Brooklyn, USA) sprach über Möglichkeiten zur Verbesserung der Festigkeit von Polymeren, die für Klebzwecke benutzt werden sollen. Bei modernen Klebern bildet

sich die hochmolekulare Substanz erst in der Klebschicht. Hierzu kann die Oberfläche mit dem peroxydischen Katalysator präpariert werden. Die erwünschte restliche Beweglichkeit der Ketten ist bei Vinyl- und Acrylverbindungen eher vorhanden als bei den ebenfalls geeigneten Epoxydverbindungen. Ein Teil der Monomeren soll durch geeignete Seitengruppen (z. B. Oxyäthylacrylsäureamid) zunächst möglichst schnell eine Haftung des Klebers an der Oberfläche bewirken. Die eigentliche Vernetzung im Inneren der Klebschicht zur endgültigen Aushärtung kann dann langsamer erfolgen. Die schädliche Schrumpfung (z. B. bei Äthylen-Verbindungen ca. 15 %) beim Aushärten des Klebers, die zu starker Herabsetzung der Festigkeit und ihren katastrophalen Folgen z. B. im Flugzeugbau führen kann, wird durch Monomere wie Vinylstearat (Schrumpfung 0,8 %) vermieden, die im Laufe der Vernetzung ein großes Volumen beanspruchen und somit als „Füllstoffteilchen“ wirken. Ebenso wirken größere Alkoholreste von Acrylestern.

Um die erwünschte Festigkeit des Klebers zu erreichen, befaßt man sich mit Substanzen, die verhältnismäßig steife Ketten bilden, z. B. mit Polycarbonaten, Produkten auf der Basis Bisphenol oder Paraphenyldiamin und Terephthalsäure oder Isophthalsäure, die eine bessere Klebrigkeit erzeugt. Die Pfropfpolymerisation kurzer Ketten an starren Hauptketten ist eine weitere Entwicklungsrichtung. Für Metallkleber sind sulfonierte Kleber interessant, die zur Auflösung der Oxydhaut führen können.

Anschließend berichtete A. W. Neumann (Marienthal) über Untersuchungen mit K. L. Wolf u. a. über die Zusammenhänge zwischen Adhäsion und Randwinkel. Rein phänomenologisch lassen sich die Youngsche Gleichung, die die Abhängigkeit des Randwinkels von den Oberflächenspannungen der Flüssigkeit und des Festkörpers und der Grenzflächenspannung zwischen diesen beiden Medien beschreibt, und eine Beziehung von Mylonas zwischen den beiden Oberflächenspannungen und dem Randwinkel verwenden. Mit dieser Beziehung ist die Berechnung der Oberflächenspannung von Festkörpern und der Grenzflächenspannung möglich. Um eine möglichst spannungsfreie Klebfuge zu erzielen, soll ein Randwinkel von 30 ° eingehalten werden. Es kann für jeden Festkörper, wenn dessen Oberflächenspannung bekannt ist, die günstigste Oberflächenspannung der zum Verkleben benutzten Flüssigkeit bestimmt werden.

[1] Referate und Diskussionsbeiträge werden als DECHEMA-Monographie im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht.