

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 3β -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 ($F_p = 161^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 140^\circ$ 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]: $F_p = 97-98^\circ\text{C}$).

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 ausschließlichem 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.

Die Entfernungsabhängigkeit von Anziehungskräften zwischen zwei Körpern bestimmte *Anita Bailey* (London, England). Zwei Glimmerplatten wurden an einer Kante fest miteinander verbunden und an der gegenüberliegenden Kante durch einen zwischen sie gelegten Glasstab gespreizt. Bei Fehlen von Anziehungskräften zwischen beiden Platten ergibt sich die Form der gebogenen Platten aus der Elastizitätstheorie. Die zusätzliche Anziehungskraft zwischen den beiden Platten ist besonders wirksam in dem Gebiet, wo sich die beiden Platten fast berühren. Diese Kraft verändert die Form der gebogenen Platten, die interferometrisch sehr genau gemessen werden kann. Damit ist die Bestimmung des Charakters der Anziehungskräfte möglich, die sich umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes verändern.

P. Weiss (Warren, Mich., USA) berichtete über die Haftfestigkeit von Materialien, die sich chemisch relativ geringfügig unterscheiden. Die Haftfestigkeit der Substanzen wurde durch einen „Peeling-Test“ bestimmt. Untersucht wurden u. a. Copolymerisate auf der Basis Methylmethacrylat, bei denen z. B. die Anwesenheit von nur 2 Mol-% Dimethylaminoäthyl-methacrylat die Haftfestigkeit des Polymethylmethacrylats verdoppelt. In der Diskussion wies *Brunt* (Delft, Niederlande) auf die unübersichtlichen Energieumsetzungen beim Peeling-Test hin, welche Haftfestigkeitseinflüsse möglicherweise überdecken können.

A. Neuhaus (Bonn) behandelte die Ausbildung von Phosphatierungsschichten auf Metallen unter Verhältnissen, die den in der Praxis angewendeten ziemlich nahe kommen. Mit einem für die Untersuchung derartig dünner Schichten und geringer Materialmengen geeigneten Röntgeninterferenz-Verfahren wurde nachgewiesen, daß einige Vorstellungen über die Zusammensetzung der Phosphatschichten nicht zutreffen, z. B. konnte von den vielen Zink- und Eisenphosphaten nur das Auftreten von Hopeit und Phosphophyllit bestätigt werden. Eisen(III)-Verbindungen sind nach den Redoxbedingungen bei Entstehung der Phosphatschichten nicht möglich. Die Untersuchungen lieferten ferner Aufschlüsse über die Texturen, die sich durch epitaktisches Aufwachsen der Phosphate auf den Gastmetallen ergeben. Für die Praxis wurden schwach übersättigte Phosphatierungsbäder empfohlen, in denen sich aber noch keine Phosphatierungskeime bilden können.

A. Dietzel (Würzburg) behandelte die Mechanismen der Haftung von Emailschichten auf Metallen: die mechanische Verzahnung, die Auswirkung einer oxydischen Zwischenschicht, das Auftreten von Elektronenübergängen zwischen Metall und Metall-Ionen im Email und schließlich die Ausbildung von Sauerstoffbrücken aus der Oberflächenschicht bis hinein in das Metallgitter. Der Sauerstoff ist für die Haftung von Oberflächenschichten sehr wesentlich.

Über die Messung der Haftfestigkeit berichtete *Th. Heumann* (Münster). Das Material, welches von seiner Unterlage getrennt werden soll, wird Trägheitskräften unterworfen. Der Probenträger wird z. B. in der Ultrazentrifuge, durch Schlag von einem schnell laufenden Rotor, durch magnetostriktive Schwingungen (Ultraschall) oder durch ein Geschoß in einer gewehrartigen Vorrichtung beschleunigt. — Neben diesen Methoden, die noch nicht allgemein angewendet werden, sind der Peeling-Test, das Abheben der Haftschrift mit einer Rakel und das senkrechte Abziehen der Haftschrift durch einen mit ihr verklebten Stempel in der Zerreißmaschine zu nennen. Schließlich schilderte *Heumann* eine Meßmethode zur Bestimmung der Haftfestigkeit einer Deckschicht (Oxydschicht) auf Metallen, wenn die Haftung durch Unterwanderung von Quecksilber aufgehoben wird.

Die beiden letzten Vorträge behandelten neuartige Möglichkeiten der Metallverschweißung. So berichtete *W. Gans* (Aachen) in seinen Ausführungen über Preßschweißen und Löten zunächst über die Methoden zur Erzeugung der hierfür notwendigen reinen Oberflächen, die Vakuumschmelzprozesse erfordern, und über die Messung von Haftkräften bei zahlreichen Metallen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit beim Preßvorgang und den Gasbeladungen der Oberflächen.

Anschließend berichtete *W. Hofmann* (Braunschweig) über die Benetzung und Haftung bei der Kaltpreßschweißung von Metallen. Bei dieser Methodik werden Metallstäbe mit ihren Stirnflächen unter solch starkem Druck aufeinander gepreßt, daß sich in der Nähe der Berührungsfläche ein Wulst ausbildet. Dabei werden die Berührungsstellen echt verschweißt. Es ist auch möglich, zwei Stäbe aus Stahl unter Verwendung einer dünnen Zwischenlage aus Blei nach dem gleichen Verfahren zu verbinden, wobei sich eine beachtenswerte Zugfestigkeit ergibt.

[VB 816]

Versuche mit Kaliumnadeln

K. Neumann, Gießen [1]

Chemisches Kolloquium der Universität Bonn,
am 25. Februar 1964

Beim Aufsublimieren von Kalium auf Drähte aus Metallen wie Silber, Gold und Platin entstehen bei mäßigen Übersättigungen sehr dünne Nadeln von einigen hundert Å Dicke und bis zu 1 mm Länge. Bei geeigneter Beleuchtung kann man ihre Beugungsbilder als helle Striche im Mikroskop sehen und ihr Wachstum verfolgen. Die Länge nimmt zuerst exponentiell mit der Zeit zu, bis eine maximale konstante Wachstumsgeschwindigkeit erreicht wird. Diese ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als für direkte Kondensation aus dem Dampf auf die wachsende Spitze berechnet. Vielmehr kondensiert sich das Kalium auf den langen Mantelflächen und wandert von dort zur Spitze. Schließlich bricht das schnelle Längenwachstum plötzlich ab, die Nadeln werden stattdessen langsam dicker, so daß man ihre wirkliche Gestalt erkennen kann: sechseckige (selten quadratische) Prismen mit einem Dach aus drei bzw. vier {011}-Rhomben. Auch die langen Seitenflächen sind {011}-Flächen. Der ungehemmte Einbau an der Spitze ist vermutlich auf eine dort mündende Spiralversetzung zurückzuführen.

Durch Beobachten der Wachstums- (oder Abbau-) Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Übersättigung (bzw. Untersättigung) im Dampf kann man wichtige Daten über die Selbstdiffusion der K-Adatome gewinnen. Außerdem zeigen die Nadeln wegen ihrer geringen Dicke eine gut meßbare Dampfdruckerhöhung, aus der man die freie Oberflächenenergie der {011}-Flächen ermitteln kann, eine sonst bei festen Körpern nicht experimentell zugängliche Größe. Sie beträgt $170 \pm 15 \text{ erg/cm}^2$ bei 25°C .

Bei einer etwa 15-fachen Übersättigung im Dampf hört das schnelle Längenwachstum auf infolge zweidimensionaler Keimbildung auf den Seitenflächen. Geht man nach einiger Zeit auf eine kleinere Übersättigung zurück, wachsen die Nadeln wieder in der Längsrichtung, jedoch langsamer als vorher, weil sie dicker geworden sind. Auf diese Weise läßt sich auch das Dickenwachstum im kritischen Gebiet verfolgen, in dem die Flächenkeimbildung geschwindigkeitsbestimmend ist. — Bei 16-facher Übersättigung und einer Kristalltemperatur von 25°C wurde z. B. ein Dickenwachstum von 10^{-9} cm/sec beobachtet, was einem Kondensationskoeffizienten von 0,2 bzw. der Bildung von etwa einem Flächenkeim pro Minute auf jeder Prismenfläche entspricht. Derselbe Wert ergibt sich aus der Keimbildungstheorie der Idealkristalle, wenn man zur Berechnung der atomaren Anlagearbeiten eine freie Oberflächenenergie von 167 erg/cm^2 zugrunde legt.

Es wurde auch eine kritische Untersättigung beobachtet. Bei weiterer Druckverminderung im Dampf hört der schnelle Abbau an der Spitze auf, weil die Seitenflächen von den oberen Kanten her zu verdampfen beginnen. Diese Kanten werden bei kleineren Untersättigungen durch den Diffusions-

[1] Nach Arbeiten von *F. Hock*, *W. Dittmar*, *H. D. Meissner* und *A. Köhler*.