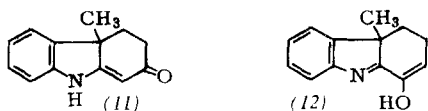


Von den Oxotetrahydrocarbazoleninen verhält sich nur die 3-Oxo-Verbindung (10) ketonartig [3]. Das 2-Oxotetrahydrocarbazolenin liegt in der vinylogenen Amidform (11) vor, 1-Oxotetrahydrocarbazolenin ist diosphenolartig enolisiert (12) (blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion), während 4-Oxo-



tetrahydrocarbazolenin nicht gefaßt werden kann, da unter den Bildungsbedingungen eine β -Dicarbonylsplattung [4] eintritt. [VB 930]

[1] Versuche gemeinsam mit O. Glosauer.

[2] G. Reddell u. A. Thurm, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1511 (1932); D. Craig, J. Amer. chem. Soc. 60, 1458 (1938); D. Craig u. E. C. Gregg jr., ibid. 75, 2252 (1953).

[3] Versuche gemeinsam mit D. Cornelius.

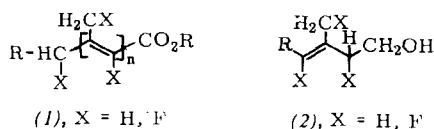
[4] H.-J. Teuber, D. Cornelius u. E. Worbs, Tetrahedron Letters 1964, 331.

Synthesen und Reaktionen organischer Fluorverbindungen

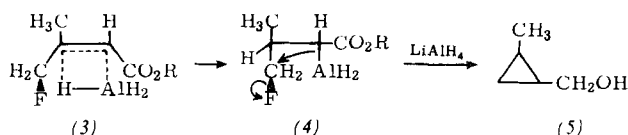
H. Machleidt, Biberach/Riß

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 7. Mai 1965
in Erlangen

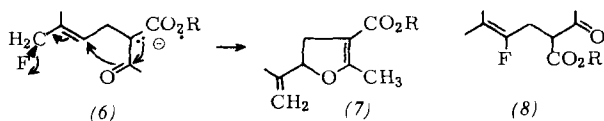
Carbonylolefinierungen von Ketonen oder Fluorketonen mit Diäthoxyphosphinoessigsäure-äthylester oder Diäthoxyphosphino-fluoressigsäure-äthylester oder ihren Vinylogen führen zu fluorsubstituierten α,β -ungesättigten Estern vom Typ (1).



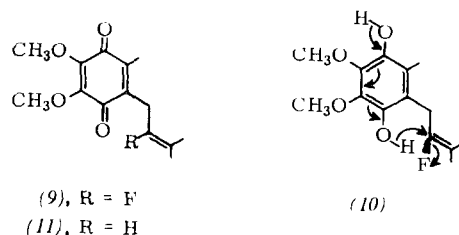
LiAlH_4 reduziert Verbindungen vom Typ (1) [$\text{X} = \text{F}$, $n = 1$] bei -78°C zu Fluorisoprenolen. Bei höherer Temperatur tritt eine reduktive Eliminierung des γ -Fluorsubstituenten ein, teilweise unter Isomerisierung der Doppelbindung zu Isoprenolen vom Typ (2). Daneben findet weitgehend temperaturunabhängig über (3) \rightarrow (4) eine intramolekulare nucleophile Substitution des Fluors statt. Fortschreitende Reduktion führt zum Cyclopropan-Derivat (5).



Eine ähnliche Substitution des Fluors wird beim β -Ketosäure-ester (6) beobachtet. Hier entsteht ein Dihydrofuran-Derivat (7). Fluor- β -ketosäure-ester vom Typ (8) sind stabil.



Fluorisoprenole dienen zur Synthese von Fluor-Coenzym Q, z. B. FQ_1 (9). Sein Dihydroderivat (10) ist instabil. In einer



intramolekularen Redoxreaktion nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus zerfällt (10) in Coenzym Q_1 (11) und HF .

Fluorisoprenole wurden in ihre Pyrophosphate übergeführt. Einige sind Inhibitoren der Steroidbiosynthese. [VB 927]

Wechselwirkungen zwischen Weichmachern und Polyvinylchlorid

H. Luther, Clausthal

GDCh-Ortsverband Mülheim-Ruhr, am 31. März 1965

Die zwischen Polyvinylchlorid (PVC) und Weichmachern auftretenden Wechselwirkungen wurden mit folgenden Methoden untersucht: infrarotspektroskopische [1], kernmagnetische und dielektrische Messungen [2] an den reinen Substanzen und ihren Lösungen; mikroskopische Beobachtung der Quellung des PVC in einzelnen Weichmachern und in Weichmacher-Gemischen [3]; viscosimetrische Bestimmung der PVC-Löslichkeit in Weichmachern mit dem Rotationsviscosimeter und dem Plastographen [4]; infrarotspektroskopische Beobachtung der Weichmacher-Entmischung [5] und -Diffusion [6].

Weichmacher bilden in PVC keine stöchiometrisch zusammengesetzten Assoziat, sondern Lösungen, deren thermodynamische Funktionen sich nach der statischen Thermodynamik berechnen lassen. Chloroform-Weichmacher-Mischungen können als niedermolekulare Modellsysteme dienen; ihre Mischungswärmen werden aus der Verschiebung von IR-Banden der Weichmacher bei Änderung der Konzentration ermittelt.

Die Löslichkeit von PVC in Estern aus Weichmachern und aliphatischen Alkoholen zeigt ein Maximum bei Estern mit C_3 - bis C_4 -Alkoholen. NMR-Messungen zeigen, daß sich dieses Lösungsverhalten durch die Dissoziation intramolekularer Assoziat der Weichmacher-Ester mit zunehmender Kettenlänge der Alkohol-Komponente deuten läßt, die eine intermolekulare Assoziation mit dem PVC ermöglicht; mit weiterer Kettenverlängerung wird schließlich auch die Fremdassoziation behindert.

Bei Verwendung von Weichmacher-Gemischen bestimmen die Wechselwirkungen zwischen den Weichmachern ihr Lösungsvermögen. Die Wechselwirkungskonstanten nach Flory-Huggins geben diese Verhältnisse nicht befriedigend wieder. Die gemessenen (scheinbaren) Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in PVC zeigen einen starken Sprung im Einfrierbereich, sind aber außerhalb dieses Gebietes wenig von der Konzentration abhängig und dem Weichmacher-Dampfdruck bei der Versuchstemperatur proportional. Diese Proportionalität wird damit erklärt, daß bei der Messung der Diffusion von Weichmachern aus PVC-Weichmacher-Platten die angenommenen Randbedingungen meist nicht erfüllt sind. Die Weichmacher-Diffusion wird von Vorgängen überlagert, die bei der Trocknung eines porösen Systems ablaufen und vom Dampfdruck der flüchtigen Komponenten abhängen.