

## Anwendung der Gaschromatographie zum Studium der Wechselwirkungskräfte zwischen Bindemittel und Lösungsmittel in Anstrichfilmen

Von M. Schneider und K.-H. Reichert (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Aufgrund ihrer Zusammensetzung können Anstrichfilme als Mehrstoffsysteme aufgefaßt werden. Für die Gebrauchseigenschaften sind die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Komponenten im Filmverband (z. B. Bindemittel, Pigment, weitere flüchtige und nichtflüchtige Bestandteile) von großer Bedeutung. Zum Beispiel üben die Kräfte zwischen Bindemittel und flüchtigen Anteilen im Film, besonders zwischen Bindemittel und Lösungsmitteln, einen Einfluß auf den Filmbildungsvorgang aus, der für eine Reihe von Eigenschaften des fertigen Anstrichfilms verantwortlich ist.

Mit dem Ziel, die Zusammenhänge zwischen einigen Film-eigenschaften und den Wechselwirkungskräften zwischen den Komponenten im Film zu untersuchen, wurde versucht, mit der gaschromatographischen Technik geeignete Maßzahlen für die Wechselwirkung zwischen Bindemittel und Lösungsmittel zu erfassen. Zu diesem Zweck wurden die Bindemittel auf feinpulvige inerte Trägermaterialien aufgebracht und in den üblichen Trennsäulen für die gaschromatographische Messung verwendet. An den so hergestellten Bindemittelsäulen wurde das gaschromatographische Rückhaltevermögen von Lösungsmitteln gemessen. Das nach dieser Methode zugängliche Retentionsvolumen ist ein Maß für das Verteilungsgleichgewicht des Lösungsmittels zwischen Trägergas und stationärer Bindemittelphase und steht daher in engem Zusammenhang mit der Änderung der freien Verdampfungsenergie des Lösungsmittels aus der betreffenden Bindemittelphase.

Vergleichende Untersuchungen von Lösungsmitteln mehrerer homologer Reihen haben an einigen Bindemittelsystemen gezeigt, daß sich die Retentionsvolumina der Lösungsmittel als Maß für die Wechselwirkung mit dem Bindemittel verwenden lassen. An den Bindemitteln ergab sich allgemein eine Abnahme der Wechselwirkungskräfte nach abnehmender Polarität der Lösungsmittel: Ester > Aromaten > Aliphaten. Aus polarem Vergleich der Retentionsvolumina von polaren und unpolaren Lösungsmitteln an verschiedenen Bindemitteln lassen sich andererseits auch diese nach ihrer unterschiedlichen Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln charakterisieren.

Mit dieser Methode ist es nicht nur möglich, verschiedenartige Bindemitteltypen, z.B. Harnstoffharze und Cyclo-kautschuk, voneinander zu unterscheiden, sondern ebenso auch chemisch sehr ähnliche Bindemittel wie Copolymeren wechselnder Zusammensetzung. An Copolymersystemen aus Vinylchlorid und Vinylacetat wurde z.B. eine Steigerung der Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln parallel zu einem ansteigenden Acetatgehalt im Copolymeren beobachtet.

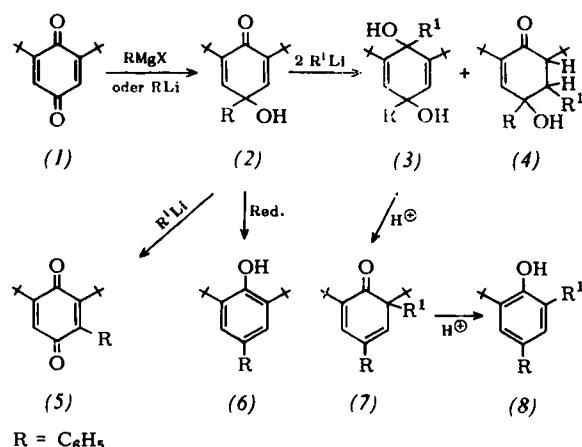
[\*] Dr. M. Schneider und Dr. K.-H. Reichert  
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.  
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

## Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen mit sterisch gehinderten Chinonen, Chinolen und Chinonmethiden

Von A. Rieker<sup>[\*]</sup>

Es wurde geprüft, ob die sterisch gehinderte Carbonylgruppe in 2,6-di-tert.-butyl-substituierten Chinonen, Chinolen und Chinonmethiden 1,2-Addition mit Organolithiumverbindungen eingeha.

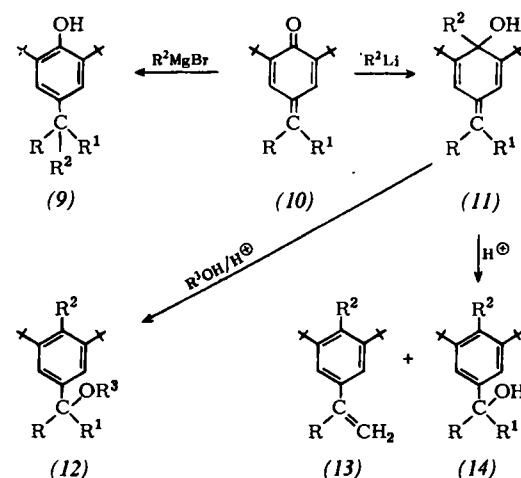
Die Reaktion von (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit 1 Äquivalent R<sup>1</sup>Li, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> in Äther bei 30 °C führt nach 12 Std. und Aufarbeitung an der Luft—vermutlich durch 1,2-Wanderung—zu 47 % des Chinons (5), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Mit 2 Äquivalenten R<sup>1</sup>Li (4 Std., 60 °C, Diäthyläther oder Di-n-butyläther, Hydrolyse bei pH > 7) erhält man dagegen die 1,2-Additions-



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

produkte (3), z.B. R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>: 90% (Ausb.); R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 50%; R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 46%; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>: 92%; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 59%; R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 56%; R = R' = CH<sub>3</sub>: 85%; R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 38%. In geringerer Menge entstehen die 1,4-Additionsprodukte (4). Bei höheren Konzentrationen nimmt der Anteil an (4) zu, z.B. ca. 0.7 M, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 60% (4). Entsprechend erhält man aus dem Chinon (1) mit 2 Äquivalenten R<sup>1</sup>Li ebenfalls (3); mit 1 Äquivalent RLi oder RMgX bildet sich dagegen in Ausbeuten von 50–80% nur (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 2-, 3-, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-, 3-, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, Cycloheptyl. Die Chinole (2) lassen sich mit Zn/HCl in sehr guten Ausbeuten zu den Phenolen (6) reduzieren.

Die Diole (3) ergeben mit Säure über die 2,4-Cyclohexadienone (7) durch Abspaltung von Isobutylen schließlich die Phenole (8) in Ausbeuten bis zu 90%. Diese Reaktion läßt sich direkt UV- und NMR-spektrometrisch verfolgen; für den Fall R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ist (7) in Substanz isolierbar.



Chinonmethide (10) ergeben mit Grignardverbindungen im allgemeinen 1,6-Addukte, z.B. (9), R = R' = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; mit R<sup>2</sup>Li bevorzugt 1,2-Addukte, z.B. (11), R = R' = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R = R' = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (90%); R = H, R' = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (57%). Mit Säure gehen die Addukte (11) in die Alkohole (14), mit Säure und Alkohol in die Äther (12) über. Bei R = R' = CH<sub>3</sub> und R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entsteht aus (11) neben (14) das Styrol (13), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei den 2,6-di-tert.-butylierten Verbindungen (2), (1) und (10) trotz starker sterischer Hinderung in der Reaktion mit Organolithiumverbindungen die 1,2-Addition vorherrscht.

[\*] Doz. Dr. A. Rieker  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33