

in die Reaktion ein. Verwendet man anstelle des Pyridins das in *o*-Stellung blockierte 2,6-Lutidin, so entsteht aus (2*n*) das Diazetidindion (3*n*), bei (2*o*) bleibt die Reaktion aus.

Eingegangen am 16. März 1970 [Z 179]

[*] Dr. H. Helfert und Prof. Dr. E. Fahr
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[1] Teil der Dissertation von H. Helfert, Universität Würzburg 1969.

[2] Aliphatisch- und aliphatisch/aromatisch-substituierte Allophansäurechloride sind aus Harnstoff-Derivaten und Phosgen zugänglich: a) H. Ulrich, J. N. Tilley u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 29, 2401 (1964); b) H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh,

Angew. Chem. 78, 761 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 704 (1966).

[3] Zur Struktur der Isocyanat/BCl₃-Addukte und zur Umsetzung zu Allophansäurechloriden s. E. Fahr u. L. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 715, 15 (1968); 721, 14 (1969), und [1].

[4] Im Falle (2*h*)–(2*j*) und (2*m*) scheidet sich ein Gemisch von Borsäure und (2) ab; Extraktion von (2) mit heißem Toluol.

[5] Von den Verbindungen wurden zutreffende Elementaranalysen erhalten.

[6] Bei der Cyclisierung von (2) bilden sich Isocyanate (1) als Nebenprodukte sowohl durch Monomerisierung von bereits gebildetem (3) als auch direkt aus (2). Aus (2*h*) wurde nur (1*h*) erhalten.

[7] Dargestellt aus Benzyl-phenyl-harnstoff in Anlehnung an [2] (Ausb. 50%, Fp = 86–88 °C [5]).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Probleme der heutigen Siliconchemie

Von Walter Noll[*]

Die Vielseitigkeit der Thematik — insbesondere unter technischen Aspekten — geht aus drei ausgewählten Kapiteln hervor.

1. Silansynthesen

Bei der technischen Entwicklung der Direktsynthese von Methylchlorsilanen hat man von den zahlreichen Empfehlungen aufgrund von Laboratoriumsuntersuchungen (Verwendung der γ -Phase Cu₃Si oder anderer metallischer Katalysatoren statt oder neben Kupfer, Vorbehandlung des Siliciums u.a.) kaum Gebrauch gemacht. Durch verfahrenstechnische Maßnahmen, besonders mit Hilfe der Fließbetttechnik, ist sie zu hoher Reife gebracht worden. Für die Herstellung organofunktioneller Silane (und Siloxane) haben sich außer den bekannten Additionsreaktionen der Si–H-Bindung Substitutionsreaktionen an Brommethylsilanen (bzw. -siloxanen) bewährt. Brom- (z.T. auch Chlor-)methylsilane nehmen eine Schlüsselstellung für die Darstellung amino-, hydroxy-, mercapto- oder carboxy-substituierter Derivate ein; sie ermöglichen auch Ringschlußreaktionen (Silamorpholin).

2. Kettenpolymere

Neuere Arbeiten befassen sich eingehend mit Mechanismen der „Selbstvernetzung“ von Siliconkautschuk. Kettenpolymere, endständig OH-Gruppen tragende Polydimethylsiloxane, werden mit Vernetzern vom Typ CH₃SiX₃, Füllstoffen und anderen Zuschlägen auf Pasten verarbeitet, die unter Feuchtigkeitsausschluß unverändert haltbar sind. An die Luft gebracht, reagieren sie mit deren Feuchtigkeit zu vernetzten, weichelastischen bis elastischen Materialien. Als technisch interessant haben sich Vernetzer erwiesen, in denen X ein Carboxy-, Amino-, *N*-Alkylacylamid- oder Ketoximrest ist. Die Produkte finden als Fugendichtungsmassen im Bauwesen Anwendung.

Das Eigenschaftsbild der Polydimethylsiloxane wird durch anionische Copolymerisation mit Diphenylsiloxanen zu geregelten Copolymeren hoher Kristallinität stark abgewandelt. Eine Zunahme der Hydrophilie bewirkt die Einführung von Amino- oder Hydroxymethylgruppen sowie die Cokondensation mit Polyäthern; in beiden Fällen werden durch Steigerung der Polarität der Moleküle interessante grenzflächenchemische Eigenschaften gezüchtet.

3. Grenzflächenchemie

Diese spielt allgemein in der Anwendungstechnik der Silicone eine große Rolle. F/A-Isothermen monomolekularer Siloxanfilme, die mit einer vollkontinuierlich und selbstregistrierend arbeitenden Filmwaage gemessen wurden, zeigen gruppen-

weise Unterschiede je nach der Art der Substituenten. Die Moleküle derjenigen Siloxane, die wegen ihrer Grenzflächenaktivität auch technisch interessant geworden sind, werden im Kontakt mit einer Wasseroberfläche aus der Knäuel- oder Wendelform in gestreckte „Spreitungsketten“ überführt, die mit der Si–O–Si-Bindung dem Wasser verhaftet sind und in dieser Form durch Kompression zweidimensional dicht gepackt werden können (z.B. Dimethyl-, Methyl-H-, Methyl- γ -trifluorpropylsiloxane). Dimethylsiloxane bilden dabei gegen die Gasphase eine nur aus Kohlenwasserstoffresten bestehende Grenzfläche aus. Mit Vergrößerung des aliphatischen Restes, Einbau von Diphenylsiloxanen oder durch andere sterisch anspruchsvolle Substituenten geht diese Orientierungsfähigkeit verloren; zudem spreiten solche Siloxane wesentlich langsamer als die erstgenannten. Orientierungsfähigkeit sowie besonders hohe Affinität zum Wasser zeigen Siloxane mit hydrophilen Gruppierungen, z.B. Hydroxy- oder Aminomethylsubstituenten. Sie sind vorzügliche Hilfsmittel, um Festkörperoberflächen, an deren adsorptiv gebundener Wasserhaut sie sich festsaugen, mit außerordentlich dünnen, wasserabweisenden, detergentienfesten und glanzgebenden Filmen zu überziehen.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 2. Dezember 1969] [VB 233]

[*] Prof. Dr. W. Noll
Anorganische Abteilung
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

Konfigurations- und Konformationsselektivität bei katalytischen Oxidationen am Platinkontakt

Von Kurt Heyns[*]

Die an Polyhydroxy-Verbindungen und speziell an Mono- und Oligosacchariden aufgefundenen, selektiven Oxidationen mit Luftsauerstoff am Platinkontakt in Lösung — unter Überführung von primären Hydroxygruppen in Formyl- und Carboxygruppen — haben zu einer leistungsfähigen präparativen Methode zur Darstellung von Uronsäuren, Aminouronsäuren, Uronosiden, Aldonsäuren und auch der Vorstufen der Ascorbinsäure geführt. Weitere Untersuchungen an Cycliten vom Typ der Inosite und Condurite zeigten, daß von sekundären Hydroxygruppen nur solche, die sich in axialer Stellung befinden, selektiv zu Ketogruppen dehydriert werden. Bei den H1- und 1H-Konformationen der Halbsesselstrukturen des sechsgliedrigen Ringes ergab sich die Reihenfolge: quasi-axiales OH > quasi-äquatoriales OH mit vic. axialem OH > quasi-äquatoriales OH mit vic. äquatorialem OH > axiales OH > äquatoriales OH. Diese Ergebnisse ermöglichten auch die Darstellung von Ketozuckern aus den Pyranosiden von Pentosen und Hexosen.

Weitere Substitutionsregeln wurden bei der katalytischen Oxidation von sekundären Hydroxygruppen an Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan- und Tetrahydrofuran-Ringen erhalten, wobei unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf bevorzugte Konformationen zurückgeführt werden konnten, in denen keine ekliptischen Stellungen an benachbarten Ringgliedern auftreten können. Bei den *cis*- und *trans*-1,2-, -1,3- und -1,4-Cyclohexandiolen gelangen selektive Dehydrierungen aus den bevorzugten *cis*-1,4-(a, e)-, *trans*-1,3-(a, e) und *cis*-1,2-(a, e)-Konformationen.

An bicyclischen Ringsystemen vom Typ [3.3.0], [3.2.1] und [2.2.1] ließen sich ähnliche Reihen abfallender Geschwindigkeit aufstellen. *Endo*-ständige OH-Gruppen erwiesen sich im Gegensatz zu *exo*-ständigen Substituenten als dehydrierbar. In der Reihe der Norbornanole ergab sich die Reihenfolge *endo*-OH > *exo*-OH > 7-OH. *Endo*-ständiges OH mit

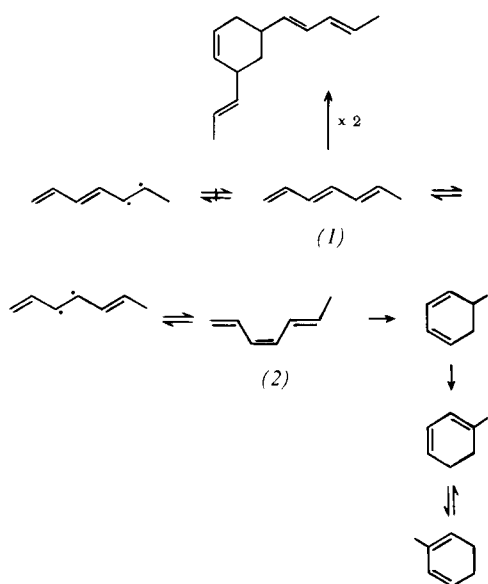
vicinalem *exo*-ständigem OH wird wesentlich langsamer dehydriert als andere *endo*-ständige OH-Gruppen. Beim [2.2.1]-System ergab sich ferner, daß *exo*-ständige OH-Gruppen in Gegenwart einer 7-*syn*-OH-Gruppe schneller dehydriert werden als bei Vorliegen einer 7-*anti*-OH-Gruppe. Am Verhalten der isomeren Bicyclo[2.2.2]octan-2,6,7-triole konnte eindeutig gezeigt werden, daß intramolekulare H-Brücken die Geschwindigkeit der katalytischen Oxidation wesentlich erhöhen.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 6. Februar 1970 in Freiburg] [VB 234]

[*] Prof. Dr. K. Heyns
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität
2 Hamburg, Papendamm 6

RUNDSCHAU

Die Isomerisierung von 1,trans-3,trans-5-Heptatrien (1) in der Gasphase untersuchten K. W. Egger und T. L. James bei 247–332 °C und 1.6–22 Torr durch gaschromatographische Produktanalyse. Primärprodukt ist 1,cis-3,trans-5-heptatrien (2), das schnell zu 5-Methyl-1,3-cyclohexadien cyclisiert und weiter zu 1- und 3-Methyl-1,3-cyclohexadien isomerisiert. Die Reaktion ist unter den gewählten Bedingungen eindeutig,



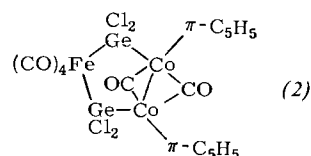
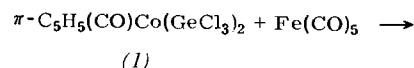
bei niedrigeren Temperaturen und höheren Drucken trägt nur noch die Diels-Alder-Reaktion meßbar zum Gesamtumsatz bei. Die gemessenen Geschwindigkeitsgesetze decken sich mit denen, die man erwartet, wenn der Übergangszustand ein 3,4-Biradikal mit aufeinander senkrecht stehenden Molekülhälften ist. Isomerisierung um die 5,6-Bindung findet nicht statt. / Trans. Faraday Soc. 66, 410 (1970) / —Hz.

[Rd 168]

Die Reaktion atomarer und molekularer Halogene mit Silber verglichen R. J. McIntyre und F. K. McTaggart. Atomares Chlor, Brom und Jod wurden in einem Durchflusssystem durch elektrische Entladung erzeugt; die Wände der Apparatur waren mit Phosphorsäure vorbehandelt, um vorzeitige Rekombination der Halogenatome möglichst zu verhindern. Das Wachstum der Silberhalogenidfilme wurde mit einer Interferenzmethode verfolgt. Dabei zeigte sich, daß der Halogenidfilm den weiteren Angriff von molekularen Halogenen hemmt, während die Schichtdicke keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit atomaren Halogenen hat.

Für die Reaktionen mit Halogenatomen wurden niedrige Aktivierungsenergien (um 5 kcal mol⁻¹) und hohe Reaktionswahrscheinlichkeiten (0.73 für J, 0.52 für Br, 0.25 für Cl) gefunden. / J. phys. Chem. 74, 866 (1970) / —Hz. [Rd 164]

Ein fünfgliedriger Metall-Metall-Heterocyclus (2) wurde von M. J. Bennett, W. Brooks, M. Elder, W. A. G. Graham, D. Hall und R. Kummer synthetisiert. Die Ge—Co-Verbindung (1) wird dazu unter N₂ ohne Lösungsmittel 2 Std. mit Fe(CO)₅ auf 110 °C erhitzt. Durch Extraktion mit CH₂Cl₂ erhält man dunkelgrüne Kristalle (40% Ausbeute), die monatelang an der Luft beständig sind; [Cl₂GeFe(CO)₄]₂ bleibt



in Lösung. Die spektroskopischen Daten sind nur mit einer cyclischen Struktur vereinbar, die röntgenographisch bestätigt wurde. (2) hat die orthorhombische Raumgruppe P₂₁2₁2₁; der fünfgliedrige Metallring ist praktisch eben. / J. Amer. chem. Soc. 92, 208 (1970) / —Kr. [Rd 177]

Das Energieverlustspektrum von Neutronen verwenden M. F. Collins, B. C. Haywood und G. C. Stirling zur Untersuchung der Schwingungsfrequenzen von Wasserstoffbrücken. Das beschriebene Gerät erlaubt den Nachweis von Resonanzen zwischen 400 und 1400 cm⁻¹; die Methode hat vor IR- und Ramanspektroskopie den Vorteil, daß wegen der Massenähnlichkeit praktisch nur Schwingungen erfaßt werden, an denen H oder D beteiligt sind. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der optischen Spektroskopie wurde an KHF₂, CsHCl₂ und CsDCl₂ nachgewiesen; an NaHCO₃ und den sauren Kaliumsalzen der Trifluor- und Trichloressigsäure wurden die bisher unbekannten Deformationsschwingungen der H-Brücken identifiziert. / J. chem. Physics 52, 1828 (1970) / —Hz. [Rd 170]

Die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Thiophenen untersuchten C. N. Skold und R. H. Schlessinger sowie H. H. Wasserman und W. Strehlow. Im erstgenannten Arbeitskreis wurde 2,5-Dimethylthiophen (1) in CHCl₃ und in CH₃OH in Gegenwart von Methyleneblau bestrahlt. Dabei entstanden