

in die Reaktion ein. Verwendet man anstelle des Pyridins das in *o*-Stellung blockierte 2,6-Lutidin, so entsteht aus (2n) das Diazetidindion (3n), bei (2o) 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 (2h)–(2j) und (2m) 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 (2h) wurde nur (1h) 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 Fließbettechnik, 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 gegebenen 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 Wasserkörper 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, Amino-uronsäuren, 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 ermöglichen auch die Darstellung von Ketozuckern aus den Pyranosiden von Pentosen und Hexosen.