

Formteile mit latexschaumähnlichen Eigenschaften, die rasch Eingang finden in die Herstellung von Automobilsitzen und von Sitzmöbeln.

Harte PUR-Schaumstoffe sind ausgezeichnete Isoliermaterialien. Nahezu alle europäischen Kühlmöbel sind damit isoliert, darüber hinaus zahlreiche Tiefkühltransporter, Fernwärmeleitungen, Kühllhäuser, Flachdächer u. a. m. Besondere Bedeutung kommt in Zukunft der Sandwich-Technik zu, d. h. der Kombination von festigkeitsbildenden Deckschichten mit Kernlagen aus hartem PUR-Schaumstoff, für die es bereits zahlreiche Beispiele industrieller Nutzung gibt. Mit zunehmender Anwendung im Hochbau wird die Frage des Flamm-schutzes immer wichtiger: Neue Entwicklungen haben die Trimerisierung von polymerem Diphenylmethandiisocyanat bei gleichzeitigem Verschäumen ermöglicht. Die resultierenden Polyisocyanuratschaumstoffe sind schwerentflammbar nach DIN 4102.

PUR-Strukturschaumstoffe werden auf dem Wege des Formschäumens hergestellt. Durch besondere chemische und verfahrenstechnische Maßnahmen entsteht aus demselben Reaktionsgemisch in einem Arbeitsgang ein Formteil mit massiver Außenhaut, die graduell in einen mikroporösen Kern übergeht. PUR-Strukturschaumstoffe in weicher und halbharter Einstellung finden vielfältige Anwendung als Automobil-Sicherheitsteile (z. B. Armlehnen, Armaturenbrettpolster, Stoßstangen), aber auch für leichtgewichtige Schuhsohlen, die direkt an den Schuhschaft angeschäumt werden können. Harte PUR-Strukturschaumstoffe sind aufgrund ihres sandwichartigen Aufbaus neuartige Konstruktionswerkstoffe, die sich zur Herstellung auch großflächiger, großvolumiger Formteile eignen. Diese Materialien haben sich erfolgreich durchgesetzt, z. B. in der Möbelindustrie, im Gehäusebau und in der Sportgeräteindustrie.

Wohl an keiner Stelle auf dem Kunststoffgebiet sind Chemie und Verfahrenstechnik so eng miteinander verbunden wie bei den Polyurethanen. Die Chemie widmet sich in zunehmendem Maße anderen Reaktionen der Isocyanatgruppe (z. B. Trimerisierung), während die Verfahrenstechnik neue Wege der Verarbeitung sucht (z. B. Strukturschaumstoffe). Das führt zu neuen Materialien mit neuartigen Eigenschaften für neue Einsatzgebiete (z. B. Agrarschaumstoffe). 30 Jahre PUR-Chemie sind demnach nicht Endpunkt, sondern Meilenstein auf dem Weg einer weiterführenden Entwicklung.

[GDCh-Ortsverband Dortmund, am 15. Dezember 1970]  
[VB 266]

[\*] Dr. H. Piechota  
Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen

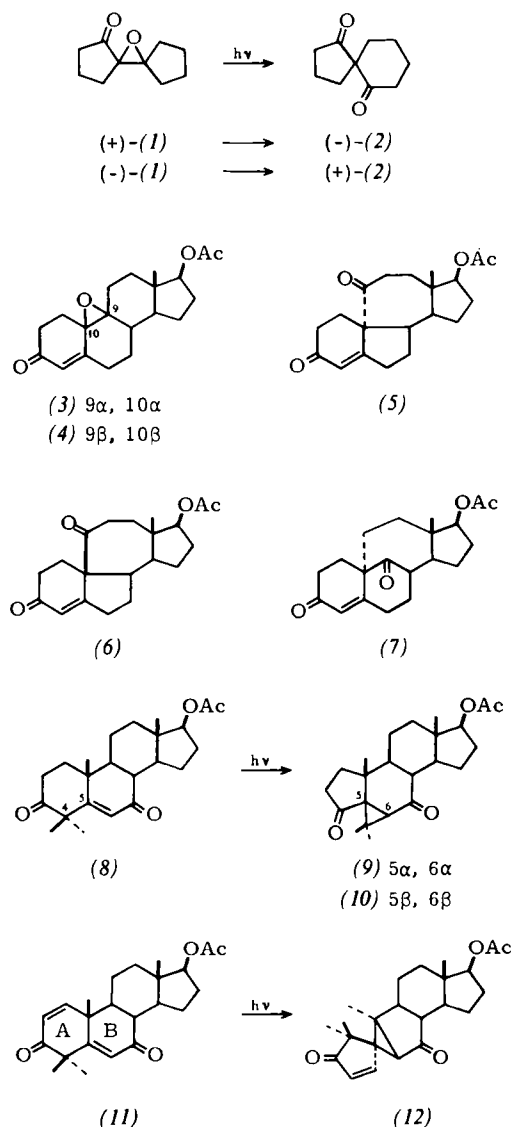
## Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Steroidketon-Photochemie

Von Kurt Schaffner<sup>[\*]</sup>

Die Steroide sind eine chemisch leicht modifizierbare Verbindungskategorie, die sich zum Studium verschiedenster struktureller Aspekte von photoinduzierten Prozessen anbietet. In Kombination mit ergänzenden Untersuchungen an kleineren Modellverbindungen eignen sich Steroide oft ausgezeichnet zur Analyse des sterischen Verlaufs von Photoisomerisierungen.

Die Umlagerung von  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen zu  $\beta$ -Diketonen ist durch eine photolytische Spaltung der C–O-Bindung und eine anschließende  $\beta \rightarrow \alpha$ -Alkylwanderung formuliert worden<sup>[1]</sup>. Die Reversibilität des photochemischen Primärschritts wurde mit der  $\alpha$ -Epimerisierung des exocyclischen Oxirans der diastereoisomeren Pulegonepoxide nachgewiesen<sup>[2]</sup>. Die Isomerisierung der Epoxyketone (+)-(1) und (-)-(1) zu den enantiomeren Spirodiketonen (2) dokumentiert nun aber, daß der zweite Schritt rasch genug sein kann, um mit der Rotation um die

C $\alpha$ –C $\beta$ -Bindung im Primärprodukt zu konkurrieren<sup>[3]</sup>. Resultate mit 3-Oxo-4,5-oxido-Steroiden hatten gezeigt, daß die  $\beta \rightarrow \alpha$ -Alkylverschiebungen einer stereoelektronischen Kontrolle unterliegen, welche Selektivität bezüglich der wandernden Gruppe und Stereospezifität der Umlagerung gewährleistet<sup>[4]</sup>. Auch die selektiven Isomerisierungen (3)  $\rightarrow$  (5) (bei –65 °C) und (4)  $\rightarrow$  (6) + (7) (bei Raumtemperatur) dürften den Einfluß solcher Faktoren reflektieren, der aber für (3) bei höherer Reaktionstemperatur nicht mehr ausreicht, um z. B. auch die Umwandlung (3)  $\rightarrow$  (7) zu unterbinden, welche vermutlich über eine zusätzliche Radikal-Zwischenstufe abläuft<sup>[5]</sup>.



[\*] Prof. Dr. K. Schaffner  
Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule  
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

- [1] O. Jeger, K. Schaffner u. H. Wehrli, *Pure Appl. Chem.* 9, 555 (1964).
- [2] C. K. Johnson, B. Dominy u. W. Reusch, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3894 (1963).
- [3] H. J. Wüthrich, A. Siewinski, K. Schaffner u. O. Jeger, unveröffentlichte Resultate. Die Bestimmung der Chiralität von (1) und (2) sowie der optischen Ausbeute der Photolyse (1)  $\rightarrow$  (2) ist zur Zeit im Gange.
- [4] H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner u. O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 50, 2403 (1967).
- [5] M. Debono, R. M. Molloy, D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner u. O. Jeger, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 420 (1970); D. Bauer, K. Schaffner u. O. Jeger, unveröffentlichte Resultate.
- [6] S. Domb u. K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 53, 677 (1970).
- [7] S. Domb u. K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1765 (1970).