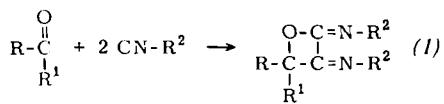


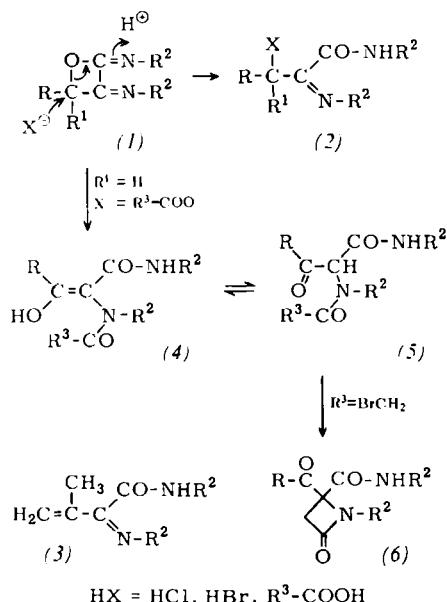
Neue Heterocyclen-Synthesen mit Isocyaniden

Von H.-J. Kabbe^[1]

Zahlreiche aliphatische Aldehyde und Ketone sowie aromatische Aldehyde setzen sich mit Isocyaniden in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid zu 2,3-Bis(alkylimino)oxetanen (*I*) um^[1].

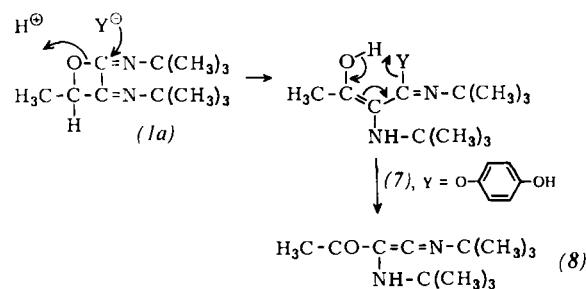


Diese Oxetane sind thermisch und gegen Basen bemerkenswert stabil, lassen sich aber durch Säuren HX öffnen. Dabei erhält man normalerweise die β -Additionsprodukte (*2*), gelegentlich auch durch Isomerisierung ungesättigte Amide wie (*3*)^[2].



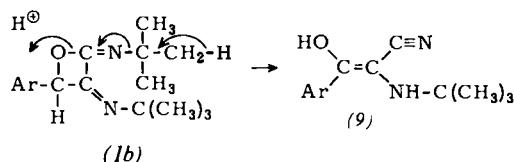
Von Aldehyden abgeleitete Oxetane (*Ia*) reagieren mit Carbonsäuren unter Acylwanderung zu den β -Hydroxy- α -acylaminoacrylsäureamiden (*4*); verwendet man Bromessigsäure als Addend, so wird aus der tautomeren Ketoform (*5*) Bromwasserstoff abgespalten, und man erhält das β -Lactam (*6*)^[3].

Neutrale, schwach saure und basische Verbindungen HY addieren sich an (*Ia*) nur unter dem Einfluß einer zusätzlichen Säure, dann aber am Acylkohlenstoff, zu Verbindungen wie (*7*) (mit Hydrochinon/Bortrifluorid). (*7*) spaltet Hydrochinon leicht wieder ab; dabei entsteht das Ketenimin (*8*)^[4].



[*] Dr. H.-J. Kabbe
Farbenfabriken Bayer AG, Chemisch-wissenschaftliches
Laboratorium, Pharma
56 Wuppertal-Elberfeld

Aus aromatischen Aldehyden und tert.-Butylisocyanid hergestellte Oxetane (*Ib*) spalten in Gegenwart etwa äquimolarer Mengen Bortrifluorid Isobutylen ab und gehen in die Zimtsäurenitrile (*9*) über.



[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 29. Januar 1971 in Tübingen] [VB 288]

[1] H.-J. Kabbe, Chem. Ber. 102, 1404 (1969).

[2] H.-J. Kabbe, Chem. Ber. 102, 1410 (1969).

[3] H.-J. Kabbe u. N. Joop, Liebigs Ann. Chem. 730, 151 (1969).

[4] H.-J. Kabbe, Chem. Ber., im Druck.

Rheologische und grenzflächenphysikalische Probleme beim Druckprozeß

Von Werner Kunz^[1]

Bei jedem Druckprozeß wird Druckfarbe auf den Bedruckstoff übertragen. Zumaldest bei den klassischen Druckverfahren, dem Hoch-, dem Flach- und dem Tiefdruck, treten „Flüssigkeiten“ (Druckfarben) und „feste Stoffe“ (Bedruckstoffe) in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkungen werden durch die rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeiten und durch grenzflächenphysikalische Faktoren bestimmt.

Am entscheidendsten treten diese Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Materialien beim Tiefdruckprozeß in Erscheinung. Bei ihm wird eine sehr niedrig-viskose Druckfarbe aus kleinen, unterschiedlich tief geätzten Näpfchen, die mit dieser Druckfarbe gefüllt sind, übertragen. Ein Problem liegt nun darin, daß dieser Übertragungsprozeß in der Größenordnung von 2 Millisekunden liegt, daß aber alle Viskositätsmessungen – sei es mit dem Rotationsviskosimeter oder mit dem Auslaufbecher – einen Zeitraum von Sekunden bis Minuten beanspruchen.

Für die Erfassung der grenzflächenphysikalischen Faktoren wie Oberflächenspannung und Randwinkel sind ein Gerät zur Messung der Oberflächenspannung für Tiefdruckfarben, welches auf der Blasendruckmethode basiert, und ein Randwinkelprojektor entwickelt worden.

Es lassen sich Kurven für die Benetzung von Bedruckstoffen mit Druckfarben, aber auch von Druckformmetallen ermitteln, die eine Deutung vor allem von Fehlerscheinungen im Druckprozeß ermöglichen.

An einem Film^[1] konnte unter Zuhilfenahme eines speziellen Interferenzverfahrens das Verhalten der Druckfarbe in einem einzelnen Näpfchen gezeigt werden. Die Auswertung des Filmes ergab, daß bei den heutigen Druckgeschwindigkeiten und bei den rheologischen Eigenschaften der heutigen Druckfarben ein exakter Ausdruck des Einzelnäpfchens nicht zu erwarten ist.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 5. Februar 1971] [VB 289]

[*] Dr. W. Kunz
Burda Druck und Verlag GmbH, Forschungsleitung
76 Offenburg, Postfach 360

[1] Aufgenommen vom Institut für Fotoanalyse Fritz Brill, Hofheim.

Einflüsse von Strukturelementen auf das Fließen von Polymeren und ihren Lösungen

Von Martin Hoffmann^[*]

Viskositäten η bei kleinen und großen Schubspannungen τ , kritische Schubspannungen τ_w der Strukturviskosität, Gummimoduli verhakter Polymeren, Konzentrationen φ^+ beginnender Verhakung und Viskositätszahlen (η) werden zu Strukturparametern quantitativ (Molekulargewicht M , Uneinheitlichkeit, Konzentration, chemische Natur, und zwar besonders dem Grundmolvolumen \mathfrak{V}_g) oder qualitativ (verschiedene Verzweigung, chemische Uneinheitlichkeit, Sequenzstruktur, Phasentrennung und Kristallisation) in Beziehung gesetzt. So ist für $M < M_c$ die Viskosität bei hohen Temperaturen proportional $M^{1.45}/\mathfrak{V}_g^3$ und für $M > 2 M_c$ $\eta_{\tau=\infty}$ eine Fortsetzung des Verhaltens kleinerer Moleküle, während $\eta_{\tau=0}$ proportional $M^{3.45}/\mathfrak{V}_g^7$ ist. τ_w ist proportional $\varphi^2/\mathfrak{V}_g^2$.

Diese Beziehungen und ihre Konzentrationsabhängigkeiten sind miteinander über das Netzbogengewicht M_c verknüpft, wobei M_c proportional \mathfrak{V}_g^2/φ ist. In Mischungen gleichartiger Moleküle mit gleichem freiem Volumen und den Molekulargewichten M_1 und M_2 verwendet man besser anstelle von φ_1 und φ_2 einen Mittelwert M_v in den oben erwähnten Beziehungen. Der Exponent a in M_v hat für $M_v \ll 2 M_c$ einen Wert um 0.72, für $M_v \gg 2 M_c$ einen um 0.87. Hieraus folgt direkt die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität solcher Gemische. (η) ist proportional $(M_2/M_1)^a - 1$, was im Gegensatz zu bisherigen Annahmen auf $h \sim M^a$ schließen lässt (h ist der Fadenendenabstand).

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 11. Februar 1971] [VB 290]

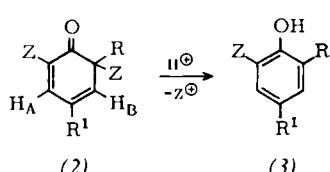
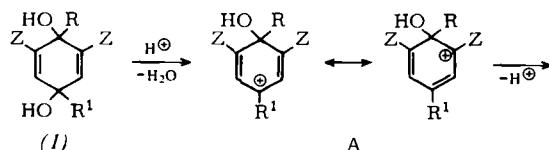
[*] Dr. M. Hoffmann

Farbenfabriken Bayer AG, wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Ein neuer Weg zum Oxepinsystem

Von Anton Rieker^[*]

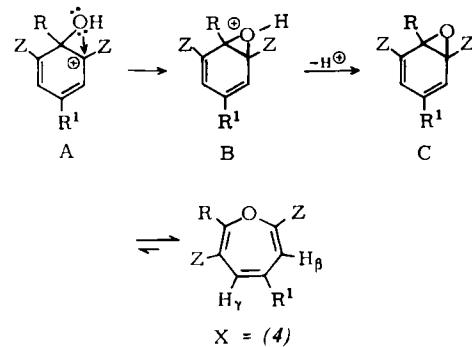
Cyclohexadienole des Typs (1) ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-Tolyl}, m\text{-Tolyl}, p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4; R^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{tert.-Butyl}, \text{Mesityl}, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4; Z = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{tert.-Butyl}$) spalten mit Säure Wasser ab, wobei sich durch 1,2-Wanderung des Restes R im mesomeren Kation A die α -Cyclohexadienone (2) bilden.



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

Bei Verwendung dosierter Mengen Trifluoressigsäure in Methanol und bei tiefer Temperatur [für $Z = \text{C}(\text{CH}_3)_3$] können die Verbindungen (2) in Substanz isoliert werden [NMR: AB-System der Protonen H_A/H_B mit charakteristischer Kopplung (2.5 Hz); IR: intensive Carbonylbande bei $1650-1670 \text{ cm}^{-1}$; UV: $\lambda_{\max} = 305$ bis 330 nm , $\epsilon = 2500$ bis 7000; meist tritt um 380 nm noch eine ausgeprägte Schulter auf ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=O -Gruppe)]. Mit überschüssiger Säure fragmentieren die α -Dienone (2), $Z = \text{tert.-Butyl}$, zu den Phenolen (3) (Ausbeute > 90%) und Isobutylen.

Wählt man R und Z derart, daß die α -Dienonstruktur (2) sterisch benachteiligt wird (R : substituiertes Phenyl; $Z = \text{tert.-Butyl}$) und verringert man die Nucleophilie und damit die Wanderungsfähigkeit des Restes R gegenüber $R = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (also $R = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-Tolyl}, m\text{-Tolyl}; R^1$ wie oben), so kann NMR-spektroskopisch bei der sauren Umlagerung der Diole (1) ein neues Zwischenprodukt X festgestellt werden, das mit weiterer Säure in (2) und schließlich in (3) übergeht. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sind auch die Verbindungen X in



kristalliner Form isolierbar (für $R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, R^1 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, Z = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ in CH_3OH bei -50°C mit 1 Äquiv. F_3CCOOH in 70-proz. Ausbeute; $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$).

Die NMR-Spektren (Kopplung der β, γ -Protonen: 0.7–1 Hz), IR-Spektren (C=C -Schwingung bei ca. 1635 Åtherbande bei 1080 cm^{-1}) und UV-Spektren ($\lambda_{\max} = 310$ bis 330 nm , $\epsilon = 3300$ bis 8000) bestätigen für X die Oxepinstruktur (4). Einen zusätzlichen Strukturbeweis liefern die ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektren. Die Photolyse der Oxepine (4) führt zu 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dienen. Die Oxepine (4) müssen sich durch 1,2-Wanderung der Hydroxygruppe in A zu B und dessen Deprotonierung zum Benzoloxid C gebildet haben.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg-Hohenzollern, am 12. Februar 1971 in Tübingen] [VB 291]

Wasserstoffbrücken mit Stickstoff als Donor und Acceptor

Von Gerhard Schwenker^[*]

Reaktionen zwischen Amidinen und Heterokumulen (Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten) führen je nach Substitutionstyp des Amidins, der Reaktionsfähigkeit des

[*] Prof. Dr. G. Schwenker
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12