

Darstellung von Mehrkomponentenoxidgläsern durch Polykondensation

Von Helmut Dislich^[*]

Die Alkoholate mehrerer Metalle reagieren miteinander zu Alkoxokomplexen, die über Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen unter Abspaltung von Alkohol und Wasser in einheitliche Mehrkomponentenoxide überführbar sind. Ohne Durchlaufen der Schmelzphase gelangt man so zu Mehrkomponentenoxidgläsern.

Damit ist das Glas als „ältester Thermoplast“ auf einem in der makromolekularen Chemie – insbesondere der Organosilicium-Chemie – üblichen Wege zugänglich. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung dünner Schichten auf Substraten, die eine Temperatur von rund 500°C aushalten. Einige dieser Schichten behindern das Verzunern von Eisen, das Anlaufen und die Korrosion von Messing und schützen empfindliche Gläser vor Klimaangriff.

[*] Dr. H. Dislich
Jenaer Glaswerk Schott und Gen.
65 Mainz, Postfach 2480

Zur Solvolyse von Polyepoxiden unverzweigter Polybutadiene

Von Walter Dittmann (Vortr.) und Karl Hamann^[*]

Die Reaktionsweise linearer Polybutadienepoxide mit ringöffnenden Agenzien wie Wasser, Methanol oder Chlorwasserstoff ist durch eine Anomalie gekennzeichnet. Durch Auswertung der experimentellen Befunde mit statistischen Methoden wurde bewiesen, daß Sequenzen von Epoxidgruppen, die sich in 1.5-Stellung zueinander befinden, unter Eintritt des Solvolyse-Agens an den „Enden“ und intramolekularer Ätherbildung innerhalb der Sequenzen reagieren. Diese anomale Reaktion erklärt die auf chemischem Wege zu niedrig gefundenen Epoxidwerte. Sie steht mit der aufgrund des UV-Spektrums vorgeschlagenen Konformation unverzweigter Polybutadiene in Einklang und schließt die Bildung von Kopf-Kopf-Polymeren, z.B. Kopf-Kopf-Polyvinylalkohol, über den Umweg der Hydrolyse von Polybutadienepoxiden aus.

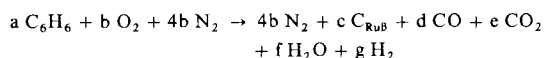
[*] Dr. W. Dittmann
Chemische Werke Hüls AG
437 Marl
Prof. Dr. K. Hamann
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V. der Universität
7 Stuttgart

Untersuchungen zum Furnaceruß-Prozeß in einem Modellreaktor

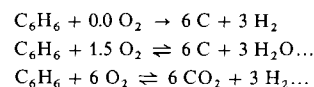
Von Gerhard Kühner und Gunther Dittrich (Vortr.)^[*]

Es werden Versuche an einer Furnaceruß-Kleinanlage beschrieben, die es gestatten, die beobachteten Zusammenhänge zwischen Rußausbeute und Stoffmengendurchsätzen (Benzol als Rußrohstoff; Leuchtgas als Heizgas; Luft) quantitativ zu interpretieren. Dazu wird die Furnaceruß-Reaktion

[*] Dr. G. Kühner und Dr. G. Dittrich
Degussa, Forschung Chemie
6450 Hanau, Postfach 602



in Spaltungs- und verschiedene mögliche Verbrennungsreaktionen zerlegt, z. B.



Durch Linearkombination der Gleichungen erhält man die Rußausbeute zu

$$A = 100 - \frac{V \cdot 100}{6} \cdot \frac{S}{B} (\%)$$

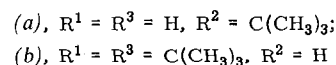
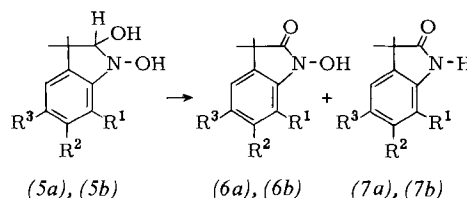
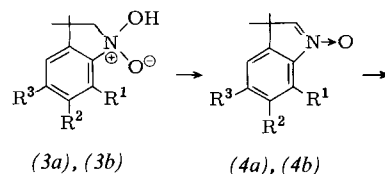
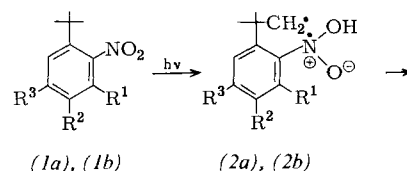
S und B: eingesetzter Sauerstoff bzw. eingesetztes Benzol in mol; V: Faktor, der von S sowie der Lage des Boudouard- und Wassergasgleichgewichtes abhängt.

Eine entsprechende Gleichung wird für den Fall der Anwesenheit von Brenngas erhalten. Weiter werden Beziehungen zwischen Abgasanalyse und Rußausbeute sowie zwischen mittlerer Reaktortemperatur und dem Molverhältnis Benzol/Luft abgeleitet.

Photoreaktionen sterisch gehinderter Nitroverbindungen. Lichtinduzierte Bildung von Nitronen aus o-Nitro-tert-butylbenzolen

Von Dietrich Döpp (Vortr.), Karl-Heinz Sailer und Erhard Brugger^[*]

Belichtet man kristalline Pulver von (1a), (1b) mit simuliertem Sonnenlicht und chromatographiert die Rohphotolysate an Kieselgel, so erhält man die Verbindungen (4a), (4b), (6a), (6b), (7a), (7b), (8) und weitere Nebenprodukte, die ebenso wie (6a), (6b), (7a), (7b) und (8) aus (4a), (4b) über deren Hydrate (5a), (5b) entstanden

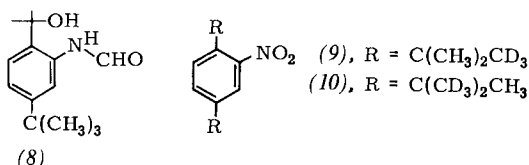


[*] Priv.-Doz. Dr. D. Döpp, cand. chem. K.-H. Sailer
und cand. chem. E. Brugger
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

sind. Die *N*-Formylgruppe in (8) entstammt der zur NO₂-Gruppe *ortho*-ständigen Seitenkette in (1a).

Die Umwandlung (1) → (4) beginnt mit der intramolekularen Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms aus der β-Stellung der Seitenkette durch die angeregte Nitrogruppe über einen siebengliedrigen Übergangszustand zu (2), das über (3) durch Wasserabspaltung (4) liefert.

Bei Belichtung der kristallinen, zu >99% in den angegebenen Positionen deuterierten Verbindungen (9) und (10) wurde ein Isotopeneffekt $k_H/k_D \approx 3.9$ gefunden, bei Bestrahlung in methanolischer Lösung ein k_H/k_D -Verhältnis von 4.4.



Der Einfluß apparativer gaschromatographischer Parameter auf das quantitative Verhalten von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren

Von H. W. Dürbeck^[*]

Die quantitative gaschromatographische Analyse mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren erfordert zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse mit Standardabweichungen um 1% grundlegende Kenntnisse über die Beeinflussung des Detektorsignals durch systematische oder zufällige Änderungen apparativer Parameter wie Brückenstrom, Trägergasart und -geschwindigkeit sowie Ofentemperatur und Blocktemperatur des Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Die in einer systematischen Studie durchgeführten Untersuchungen ergaben im wesentlichen folgende Ergebnisse:

1. Von besonders gravierendem Einfluß sind Änderungen des Brückenstroms und der Trägergasgeschwindigkeit.
2. Weniger stark, jedoch substanzabhängig hinsichtlich des Vorzeichens, wirken sich Änderungen der Zelltemperatur des Wärmeleitfähigkeitsdetektors aus.
3. Weitgehend ohne Einfluß ist die Ofentemperatur des Gaschromatographen.
4. Die Trägergasart beeinflusst im wesentlichen die Empfindlichkeit und das dynamische Verhalten der Wärmeleitfähigkeitszelle.

[*] Dr. H. W. Dürbeck
Zentralinstitut für Chemische Analyse der
Kernforschungsanlage Jülich GmbH
517 Jülich, Postfach 365

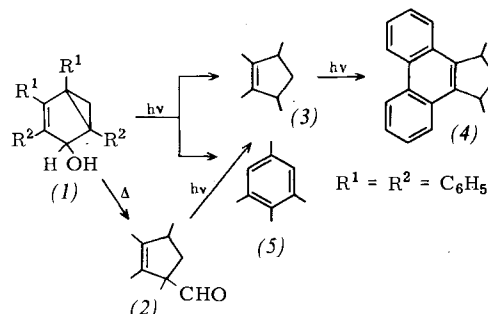
Bicyclohexenole als Benzvalen-Derivate und ihre photochemischen Reaktionen

Von Heinz Dürr (Vortr.), Peter Heitkämper und Peter Herbst^[*]

Die *exo*- oder *endo*-konfigurierten, tetrasubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexen-2-ole (1) ergeben bei der Bestrahlung

[*] Doz. Dr. H. Dürr, Dr. P. Heitkämper und Dipl.-Chem. P. Herbst
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

mit Hg-Hochdruckbrennern in stereospezifischer Reaktion (in guter Ausbeute) tetrasubstituierte Cyclopentene (3) und als Nebenprodukte Phenanthrene (4) und Benzol-Derivate (5). Die Thermolyse von (1) liefert β,γ-ungesättigte Cyclopenten-carbaldehyde (2). Diese lassen sich ebenfalls zu (3) photofragmentieren. Außerdem können

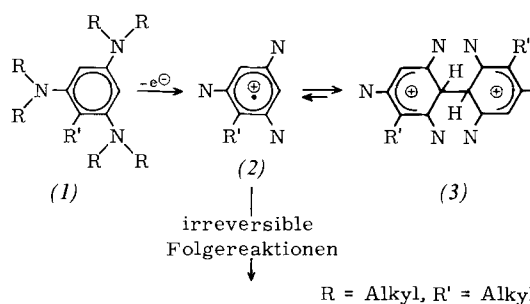


sie als Zwischenstufen bei der Photolyse von (1) nachgewiesen werden. Durch Isotopenmarkierung (Deuterium) wird der intramolekulare Verlauf der Photoreaktion bewiesen. Die Multiplizitäten der einzelnen Reaktionsschritte werden durch Sensibilisierungsstudien geklärt und die Quantenausbeuten mit radioaktiven Isotopen (Tritium) bestimmt. Der daraus sich ergebende Reaktionsmechanismus der Photoreaktionen wird diskutiert.

Zur oxidativen Dimerisierung von Aminobenzolen

Von Franz Effenberger (Vortr.), Klaus Nagel und Gerhard Eppe^[*]

Präparative und kinetische Befunde der Oxidation von 1,3,5-Triaminobenzolen (1) sind für die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) beweisend. (2) und (3) befinden sich in reversiblen Gleichgewicht, aus dem (2) irreversibel (z. B. mit dem Lösungsmittel) weiterreagieren kann.



Die Konformationen verschieden substituierter Dimerer (3) werden anhand der UV- und NMR-Spektren diskutiert. Aus den Spektren und aus Berechnungen wird auf eine intramolekulare Wechselwirkung der Phenoniumringe in (3) geschlossen.

Die für die Oxidation von Triaminobenzolen entwickelten mechanistischen Vorstellungen sind auf die Oxidation von Anilinen übertragbar. Die unter Kernbromierung, Entaktylierung und Oxidation verlaufende Bromierung von *N,N*-Dialkylanilinen wird eingehend diskutiert.

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. K. Nagel und Dipl.-Chem. G. Eppe
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14