

Von den Oxotetrahydrocarbazoleninen verhält sich nur die 3-Oxo-Verbindung (*10*) ketonartig [3]. Das 2-Oxotetrahydrocarbazolenin liegt in der vinylogen Amidform (*11*) vor, 1-Oxotetrahydrocarbazolenin ist diosphenolartig enolisiert (*12*) (blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion), während 4-Oxo-



tetrahydrocarbazolenin nicht gefaßt werden kann, da unter den Bildungsbedingungen eine β -Dicarbonylspaltung [4] eintritt. [VB 930]

[1] Versuche gemeinsam mit *O. Glosauer*.

[2] G. Reddelien u. A. Thurm, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1511 (1932); D. Craig, J. Amer. chem. Soc. 60, 1458 (1938); D. Craig u. E. C. Gregg jr., ibid. 75, 2252 (1953).

[3] Versuche gemeinsam mit *D. Cornelius*.

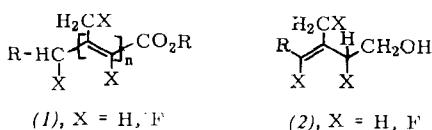
[4] H.-J. Teuber, D. Cornelius u. E. Wörbs, Tetrahedron Letters 1964, 331.

Synthesen und Reaktionen organischer Fluorverbindungen

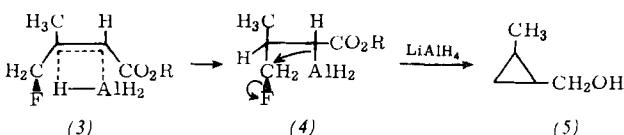
H. Machleidt, Biberach/Riß

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 7. Mai 1965
in Erlangen

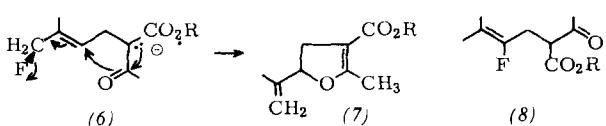
Carbonylolefinierungen von Ketonen oder Fluorketonen mit Diäthoxyphosphinoessigsäure-äthylester oder Diäthoxyphosphino-fluorescenssäure-äthylester oder ihren Vinylogenen führen zu fluorsubstituierten α,β -ungesättigten Estern vom Typ (1).



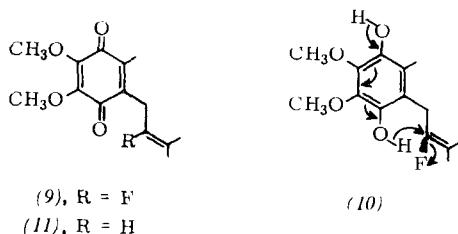
LiAlH_4 reduziert Verbindungen vom Typ (1) [$\text{X} = \text{F}, \text{n} = 1$] bei -78°C zu Fluorisoprenolen. Bei höherer Temperatur tritt eine reduktive Eliminierung des γ -Fluorosubstituenten ein, teilweise unter Isomerisierung der Doppelbindung zu Isoprenolen vom Typ (2). Daneben findet weitgehend temperaturunabhängig über (3) \rightarrow (4) eine intramolekulare nucleophile Substitution des Fluors statt. Fortschreitende Reduktion führt zum Cyclopropan-Derivat (5).



Eine ähnliche Substitution des Fluors wird beim β -Ketosäure-ester (6) beobachtet. Hier entsteht ein Dihydrofuran-Derivat (7). Fluor- β -ketosäure-ester vom Typ (8) sind stabil.



Fluorisoprenole dienen zur Synthese von Fluor-Coenzym Q, z. B. FQ₁ (9). Sein Dihydroderivat (10) ist instabil. In einer



intramolekularen Redoxreaktion nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus zerfällt (10) in Coenzym Q₁ (11) und HF.

Fluorisoprenole wurden in ihre Pyrophosphate übergeführt. Einige sind Inhibitoren der Steroidbiosynthese. [VB 927]

Wechselwirkungen zwischen Weichmachern und Polyvinylchlorid

H. Luther, Clausthal

GDCh-Ortsverband Mülheim-Ruhr, am 31. März 1965

Die zwischen Polyvinylchlorid (PVC) und Weichmachern auftretenden Wechselwirkungen wurden mit folgenden Methoden untersucht: infrarotspektroskopische [1], kernmagnetische und dielektrische Messungen [2] an den reinen Substanzen und ihren Lösungen; mikroskopische Beobachtung der Quellung des PVC in einzelnen Weichmachern und in Weichmacher-Gemischen [3]; viscosimetrische Bestimmung der PVC-Löslichkeit in Weichmachern mit dem Rotationsviscosimeter und dem Plastographen [4]; infrarotspektroskopische Beobachtung der Weichmacher-Entmischung [5] und -Diffusion [6].

Weichmacher bilden in PVC keine stöchiometrisch zusammengesetzten Assoziate, sondern Lösungen, deren thermodynamische Funktionen sich nach der statischen Thermo-dynamik berechnen lassen. Chloroform-Weichmacher-Mischungen können als niedermolekulare Modellsysteme dienen; ihre Mischungswärmen werden aus der Verschiebung von IR-Banden der Weichmacher bei Änderung der Konzentration ermittelt.

Die Löslichkeit von PVC in Estern aus Weichmachern und aliphatischen Alkoholen zeigt ein Maximum bei Estern mit C₃- bis C₄-Alkoholen. NMR-Messungen zeigen, daß sich dieses Lösungsverhalten durch die Dissoziation intramolekularer Assoziate der Weichmacher-Ester mit zunehmender Kettenlänge der Alkohol-Komponente deutlich läßt, die eine intermolekulare Assoziation mit dem PVC ermöglicht; mit weiterer Kettenverlängerung wird schließlich auch die Fremdassoziation behindert.

Bei Verwendung von Weichmacher-Gemischen bestimmen die Wechselwirkungen zwischen den Weichmachern ihr Lösungsmögen. Die Wechselwirkungskonstanten nach *Flory-Huggins* geben diese Verhältnisse nicht befriedigend wieder. Die gemessenen (scheinbaren) Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in PVC zeigen einen starken Sprung im Einfrierbereich, sind aber außerhalb dieses Gebietes wenig von der Konzentration abhängig und dem Weichmacher-Dampfdruck bei der Versuchstemperatur proportional. Diese Proportionalität wird damit erklärt, daß bei der Messung der Diffusion von Weichmachern aus PVC-Weichmacher-Platten die angenommenen Randbedingungen meist nicht erfüllt sind. Die Weichmacher-Diffusion wird von Vorgängen überlagert, die bei der Trocknung eines porösen Systems ablaufen und vom Dampfdruck der flüchtigen Komponenten abhängen.

Eine von G. Kanig [7] entwickelte Theorie der Glastemperatur von weichgemachten Polymeren erfaßt die bisherigen Meßergebnisse zum Teil befriedigend und bildet einen Ansatzpunkt für weitere Arbeiten. [VB 932]

- [1] H. Luther u. W. Stein, Z. Elektrochem. 60, 1115 (1956); H. Luther, H. Meyer u. H. Loew, Z. analyt. Chem. 170, 155 (1959).
- [2] H. Luther u. G. Weisel, Kolloid-Z. 154, 15 (1957).
- [3] H. Luther, F. Glander u. E. Schleese, Kunststoffe 52, 7 (1962).
- [4] E. Schleese, Dissertation, Technische Hochschule Clausthal, 1962.
- [5] G. Pessier, Dissertation, Technische Hochschule Clausthal, 1962.
- [6] H. Luther u. H. Meyer, Z. Elektrochem. 64, 681 (1960).
- [7] G. Kanig, Kolloid-Z. 190, 1 (1963).

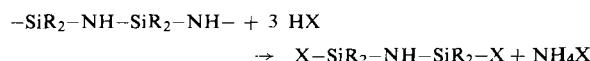
Anorganische Ringsysteme mit Silicium- und Stickstoffatomen als Ringgliedern

U. Wannagat [1], Graz (Österreich)

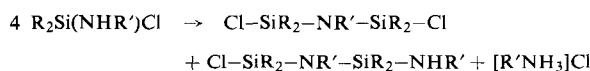
GDCh-Ortsverband München, am 11. Mai 1965

1,3-Dihalogendisilazane, $X-SiR_2-NR'-SiR_2-X$ (1), sind ausgezeichnete Bausteine zur Synthese anorganischer Ringe mit SiN-Einheiten. Sie lassen sich nach folgenden Verfahren darstellen:

a) durch Spaltung von Cyclotri- und -tetrasilazanen sowie von Polysilazanen mit Halogenwasserstoffen in Ausbeuten von 40–70 % ($X = F, Cl, Br$).



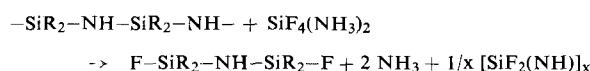
b) durch Selbstkondensation von Dialkylchloraminosilanen mit Ausbeuten von 40 % (bezogen auf eingesetztes Chloraminosilan)



c) durch Äquilibrierung von Cyclotri- und -tetrasilazanen mit Dimethyldichlorsilan beim Kochen mit Ausbeuten von 70 %. [2]



d) durch Einwirkung von Addukten der Siliciumhalogenide auf Cyclosilazane:



Die 1,3-Dihalogendisilazane werden durch Alkohole, Amine und Hydrazine in Gegenwart von Triäthylamin leicht in die entsprechenden Derivate (1), $X = RO, R_2N, R_2NNH$, übergeführt. Analoge Reaktionen, zum Teil nach vorheriger Metallierung von NH-Gruppen, führten zu einer Vielzahl neuer Ringsysteme. Dargestellt wurden u. a. (2) aus (1) mit Wasser, (3) aus (1) mit Ammoniak, (4) aus (1) mit Hydrazin, (5) aus (1) mit Äthylendiamin, (6) aus (1) mit Bis-[tri-

[1] Unter Mitarbeit von E. Bogusch u. G. Schreiner.

[2] P. Geymayer u. E. G. Rochow führten diese Reaktion unabhängig von uns, aber im Einschlußrohr durch (persönliche Mitteilung).

methylsilyl]-harnstoff. Der SiN-Vierring (7) bildete sich bei Versuchen, nach Methode (c) unter geänderten Mengenverhältnissen der Reaktionspartner Dichlortrisilazane darzustellen, in überraschend hohen Ausbeuten [3].

(2)	(3)	(4)
(5)	(6)	(7)

Schmelz- und Siedepunkte einiger neuer Verbindungen:

X	R'	Kp [°C/Torr]	R	R'	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	
F	H	120/745	(2)	CH ₃	CH ₃	27–28	102/10
Cl	H	64/11	(3)	CH ₃	CH ₃	95–96	
Br	H	49/0,1	(4)	CH ₃	CH ₃	8–9	97/10
Cl	CH ₃	69–70/12	(5)	CH ₃	CH ₃		88/10
Cl	n-C ₄ H ₉	79–81/2	(7)	CH ₃		68–69	116/10

Die Verbindung (5) mit $R = CH_3$ und $R' = H$ oder CH_3 zersetzt sich beim Erhitzen; sie ließ sich durch IR- und NMR-Spektren charakterisieren.

[VB 924]

Mikroanalytische Redox-Titrationen

J. Zýka, Prag (Tschechoslowakei)

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, am 29. und 30. Januar 1965 in Wien (Österreich)

Als Maßlösungen für Redox-Mikrotitrationen eignen sich u. a. Blei(IV)-acetat in Eisessigsäure als Oxydationsmittel und Hydrazinsulfat oder Hydrochinon als Reduktionsmittel. Das Redoxpotential von Maßlösungen kann verschoben werden, indem man die oxydierte oder reduzierte Form des Reagens als Komplex oder schwerlösliches Produkt bindet. Ein Beispiel sind Titrationen mit Eisen(II)-sulfat in Triäthanolamin [4]. Eisen(II)-sulfat ist in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Triäthanolamin ein sehr starkes Reduktionsmittel. Verbindungen des dreiwertigen Mangans, Kupfer(II)- und Wismut(III)-Salze, sowie Dichromate und Tellurate lassen sich direkt titrieren. Die Titration von Dichromat ist in dieser Weise empfindlicher als in saurer Lösung und eignet sich zur Mikrobestimmung von Dichromat neben Vanadat(V), das unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird. Tellurate können neben Telluriten und Verbindungen des vier- und sechswertigen Selens bestimmt werden. Die Methode eignet sich auch zur potentiometrischen Mikrobestimmung von aromatischen Nitrogruppen (Reduktion zu NH_2 -Gruppen) sowie von aromatischen Nitroso- und Azoverbindungen. [VB 912]

[3] P. Geymayer u. E. G. Rochow erhielten diese Verbindung auch aus (1), $X = Cl$, und Natrium-bis-[trimethylsilyl]amid (persönliche Mitteilung).

[4] J. Doležal, E. Lukšyté, V. Rybáček u. J. Zýka, Coll. czech. chem. Commun. 29, 2597 (1964).