

unter β^- -Emission in ^{242}Cm und durch E.C. in ^{242}Pu zerfällt.

Da die Werte in der Literatur stark streuen, wurde das genannte Verhältnis durch die Messung der beiden Plutoniumisotope ^{238}Pu und ^{242}Pu neu bestimmt. Die hier verwendete Methode vermeidet gegenüber anderen Meßmethoden Fehlerquellen wie Verluste bei Langzeitbestrahlungen durch Spaltung und Neutroneneinschlag, Ungenauigkeiten bei der Neutronenflußbestimmung und der Absolutmessung von Aktivitäten.

Wichtigste Voraussetzung ist eine saubere Abtrennung der gebildeten Pu-Isotope von Am und Cm, wobei die Anforderungen an die Abweichungen des Am mit einem Faktor von 10^{-9} besonders streng sind, da die α -Energien des ^{241}Am und ^{238}Pu nahezu identisch sind. Die Abtrennung an Ionenaustauschern erfüllte erst durch die Kombination von Anionenaustauschern mit Kationenaustauschern die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit der Pu-Fraktion.

Das Aktivitätsverhältnis der Pu-Isotope wurde durch α -Spektroskopie ermittelt, wobei die α -Präparate elektrolytisch hergestellt wurden.

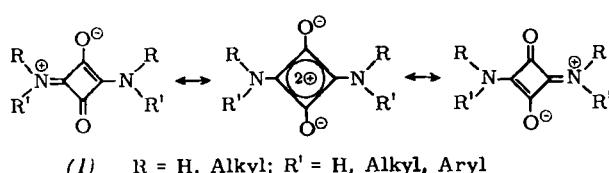
Als Ergebnis wurde festgestellt: Verhältnis im Zerfall des ^{242}Am -Isotops $\beta^-/\text{E.C.} = 4.8 \pm 0.1$.

[*] Prof. Dr. H.-J. Born, Dr. R. Gasteiger, Dr. G. Höhlein und Dipl.-Chem. W. Weinländer
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
8046 Garching bei München

Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen

Von J. Gauger (Vortr.) und G. Manecke^[*]

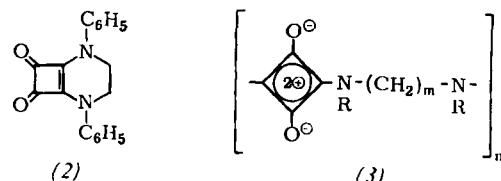
Durch Kondensation von 1,2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure) mit primären oder sekundären Aminen wurden Quadratsäure-1,3-diamide (1) erhalten, die als Derivate des 1,3-Diaminocyclobuten-diyliumdiolats eine neue Klasse intramolekularer Salze sind.



Diese Verbindungen enthalten das mesomeriestabilisierte Cyclobuten-diyliumdiolat-System, das ihnen durch seinen quasiaromatischen Charakter eine bemerkenswerte chemische und thermische Stabilität verleiht.

Die Struktur der Quadratsäure-1,3-diamide (1) wurde durch Synthese des 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)cyclobutendiyliumdiolats (Ausschluß einer Kernsubstitution bei den aromatisch substituierten Verbindungen) sowie durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Messungen bewiesen.

Das Chelatbildungsvermögen der am Phenylkern in *o*-Stellung Donorgruppen tragenden 1,3-Diaminocyclobutendiyliumdiolate wurde untersucht, die Kupferchelate dieser Verbindungen dargestellt und das Verhältnis Cu^{2+} :Ligand in diesen Chelaten mit 2:1 ermittelt. Bei den Di-alkalimetallverbindungen der drei isomeren 1,3-Bis(nitrophenylamino)-cyclobutendiyliumdiolate haben die tiefroten Alkalimetall-Salze der *o*- und *p*-Nitroverbindungen ein neuartiges chinoides Farbstoffsysteem, bei dem die Cyclobuten-diyliumdiolat-Gruppierung über N-Atome mit den aromatischen Kernen und den Nitrogruppen in mesomere Wechselwirkung tritt. Die *m*-Nitroverbindung ergibt dagegen mit Alkali eine wesentlich schwächere Farbvertiefung, da in diesem Fall keine Mesomerie über chinoide Strukturen möglich ist.



(3a), $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $m = 2$

(3b), $R = \text{H, Alkyl}$, $m = 6, 8, 10$

(3c), $R = \text{H, Alkyl}$, statt $-(\text{CH}_2)_m-$
p-Phenylen- oder *p*-Biphenylylen

Bei der Kondensation von Quadratsäure mit *N,N'*-Diphenyläthylendiamin wurden die cyclische Verbindung (2) und das kettenförmige Polykondensat (3a) erhalten.

Wir konnten auch die Polykondensationsprodukte (3b) und (3c) darstellen.

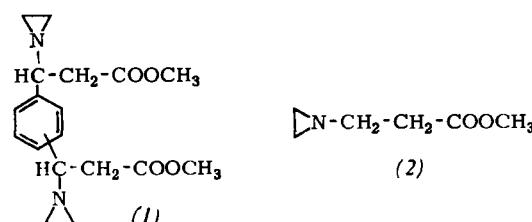
[*] Dr. J. Gauger und Prof. Dr. G. Manecke
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

Synthese und Charakterisierung streng einheitlich aufgebauter amphoterer und neuartiger schwach basischer Ionenaustauscher

Von P. Gergs (Vortr.) und G. Manecke^[*]

Die bisher durch Copolymerisation von Aziridinylalkancarbonsäureestern mit Bis-aziridinylverbindungen und anschließende Verseifung der Estergruppen synthetisierten amphoteren Ionenaustauscher waren nicht einheitlich aufgebaut^[1].

Es gelang uns, durch Copolymerisation von Benzol-1,3-(oder -1,4)-bis(3-aziridinylpropionsäuremethylester (1)^[2] mit 3-Aziridinylpropionsäuremethylester (2) und anschließende Verseifung der Estergruppen einen amphoteren Ionenaus-



austauscher zu synthetisieren, der in Bezug auf die funktionalen Gruppen völlig einheitlich aufgebaut ist. Die Vernetzung geschieht lediglich durch in die Polymerketten eingegebene Benzolringe. Durch Elementaranalysen ließ sich nachweisen, daß die Zusammensetzung des verseiften Copolymeren dem Verhältnis der Komponenten bei der Copolymerisation entspricht. Neben- und Abbaureaktionen während der Copolymerisation oder der Verseifung können mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Ein Vernetzeranteil von 25–30 Mol-% erwies sich als besonders günstig. Die Copolymerate sind hellgelb und von ausgezeichneter chemischer und mechanischer Stabilität. Sie haben gute Quellungs-eigenschaften; aufgrund ihres amphoteren Charakters liegt ihr Quellungsminimum bei $\text{pH} = 3–4$. Die Komplexbildungseigenschaften der Copolymerate wurden mit Schwermetallionen ($\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) geprüft. Bei $\text{pH} = 6$ wurden 5 mval Cu^{2+}/g Harz aufgenommen. Die Metallionen lassen sich mit Säuren quantitativ eluieren.

Weiterhin wurden säulenchromatographische Trennungen von Metallionen sowie Aminosäuren und Peptiden an dem neuen amphoteren Ionenaustauscher versucht. Es konnten in einigen Fällen gute Trennfolge erzielt werden.

Außerdem stellten wir Copolymerate aus Aziridin und den genannten Vernetzungsstoffen dar. Diese Copolymerate

sind neuartige, schwach basische Austauscher mit sehr guter chemischer und mechanischer Stabilität, die mit Schwermetallionen Komplexe bilden und sich gut für die säulen-chromatographische Trennung schwach saurer Aminosäuren eignen.

[*] Dr. P. Gergs und Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

[1] G. Manecke u. H. Heller, Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962); G. Manecke u. A. Grohmann, ibid. 82, 146 (1965); G. Manecke, P. Gergs u. H. P. Aurich, unveröffentlicht.

[2] G. Manecke, P. Gergs u. H. P. Aurich, Chem. Ber. 99, 2444 (1966).

Über instabile Carboniumionen

Von R. Gleiter [*]

Beim Phenylkation und den am Brückenkopf positiv geladenen bicyclischen Kohlenwasserstoffen ist eine Stabilisierung der Ladung durch Wechselwirkung mit Nachbargruppen kaum möglich.

Hier soll die Möglichkeit einer π - σ - π -Wechselwirkung^[1] als Stabilisierung für die oben erwähnten Ionen diskutiert werden. Bei dieser Art von Wechselwirkung sind zwei π -Orbitale über eine σ -Bindung miteinander gekoppelt. Wenn die beiden π -Orbitale nur zwei Elektronen zur Bindung beitragen, wird das System stabilisiert.

Es wurde bei der Rechnung angenommen, daß das Ion einen Singulett-Grundzustand und die gleiche geometrische Struktur wie der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff hat. Als Maß der Stabilisierung wurde die Energie berechnet, die notwendig ist, um ein Hydridion aus dem Kohlenwasserstoff zu entfernen. In Gegenwart von Heteroatomen wirkt der induktive Effekt destabilisierend.

Ergebnisse: Beim Phenylkation wirken Heteroatome wie N in *ortho*-Stellung destabilisierend, in *meta*-Stellung dagegen stabilisierend (ca. 0.1 eV). Vinyl- und Cyclopropylreste wirken in *ortho*- und in *meta*-Stellung stabilisierend (ca. 0.1 eV). Von den drei möglichen Pyridylkationen zeigt nur das 4-Pyridylkation eine Stabilisierung (0.25 eV). Bei den Bicyclen sind Verbindungen mit Chinuclidinstruktur stabilisiert, während Moleküle, die sich vom 1-Azanorbornan ableiten, destabilisiert sind.

[*] Dr. R. Gleiter
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz), Klingelbergstraße 80

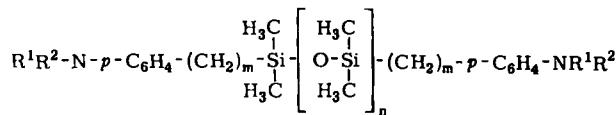
[1] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, J. Amer. chem. Soc. 90, 1499 (1968).

Über Herstellung und Polykondensationsreaktionen siloxanhaltiger aromatischer Diamine

Von G. Greber (Vortr.) und D. Lohmann [*]

Durch Kondensation permethylierter α,ω -Dichlorpolysiloxane mit 4-[*N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino]phenyl-magnesiumumbromid oder -lithium sowie durch Addition entsprechender Siloxane mit H statt Cl an *N*-Trimethylsilyl-4-allylanilin oder 4-Allyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)anilin synthetisierten wir siloxanmodifizierte *N*-silylierte aromatische Diamine (1), (2) bzw. (3), die durch Hydrolyse oder Alkoholyse in die freien Diamine (4) übergeführt wurden.

Die Polykondensation der vollsilylierten Diamine (1) und (3) mit Dicarbonsäurechloriden führt unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan zu interessanten, an den Amidgruppen silylierten Polyamiden, die in Benzol und Tetrahydrofuran löslich sind. Nach hydrolytischer Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen entstehen daraus siloxanmodifizierte, hochschmelzende Polyamide, die nur in den typischen Polyamidlösungsmitteln löslich und bis etwa 400 °C beständig sind.



- (1), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $m = 0$, $n = 1 - 3$
- (2), $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}^-$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $m = 3$, $n = 1 - 3$
- (3), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $m = 3$, $n = 1 - 3$
- (4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $m = 0$ oder 3 , $n = 1 - 3$

Überraschenderweise polykondensieren die vollsilylierten Diamine (1) und (3) auch mit Pyromellitsäuredianhydrid zu löslichen und schmelzbaren Polyimiden mit Zersetzungspunkten zwischen 430 und 500 °C. Da hierbei nicht wie bei den üblichen Verfahren Wasser, sondern Hexamethyldisiloxan abgespalten wird, kann kein hydrolytischer Abbau der Polyamidsäuremoleküle eintreten.

Siloxanmodifizierte Polyimide mit vergleichbaren Eigenschaften sind auch durch Polykondensation herkömmlicher aromatischer Diamine mit siloxanhaltigen Dianhydriden zugänglich. Dianhydride dieser Art bilden sich bei der Umsetzung von α,ω -Bis(4-trimethylsiloxyphenyl)siloxanen mit Trimellitsäure-1,2-anhydrid-4-chlorid unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan.

Lösliche und schmelzbare polymere Schiffsche Basen, die bis gegen 500 °C beständig sind, erhielten wir durch Polykondensation sowohl der freien Amine (4) als auch der tetrasilylierten Diamine (1) und (3) mit Terephthalodialdehyd.

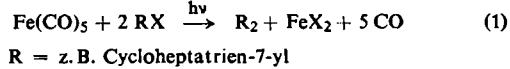
Die angegebenen Thermostabilitätswerte wurden in Gegenwart von Luftsauerstoff durch thermogravimetrische Analyse bestimmt.

[*] Doz. Dr. G. Greber und Dr. D. Lohmann
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

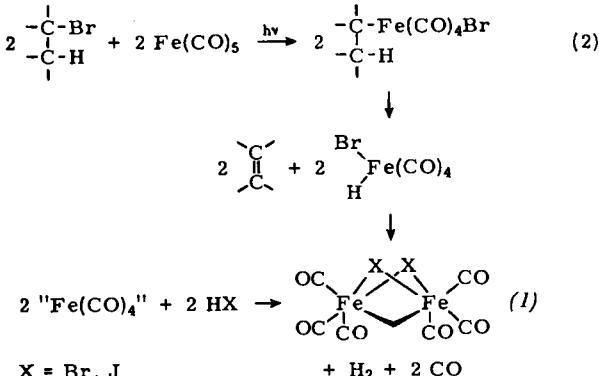
Photochemische und thermische Reaktionen von Carbonyleisen-Verbindungen mit Halogen-alkanen und -alkenen

Von E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels (Vortr.) und J. C. Hogan [*]

Organische Halogenverbindungen ohne leicht abstrahierbaren β -Wasserstoff können photochemisch mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Enthalogenierung [Gl. (1)] dimerisiert werden.



Alkylhalogenide mit β -ständigem Wasserstoff, z. B. tert.-Butylbromid, reagieren gemäß Gl. (2).



Die neuartigen zweikernigen Di- μ -halogeno-bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen (3) entstehen auch aus „ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ “ [aus der Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$] und Halogenwasserstoff.