

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

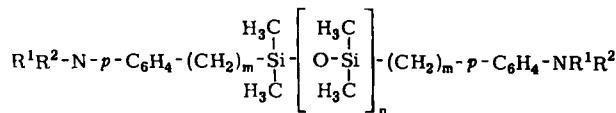
[1] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, J. Amer. chem. Soc. 90, 1499 (1968).

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.

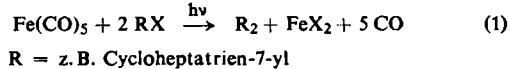
Die angegebenen Thermostabilitätswerte wurden in Gegenwart von Luftsauerstoff durch thermogravimetrische Analyse bestimmt.

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

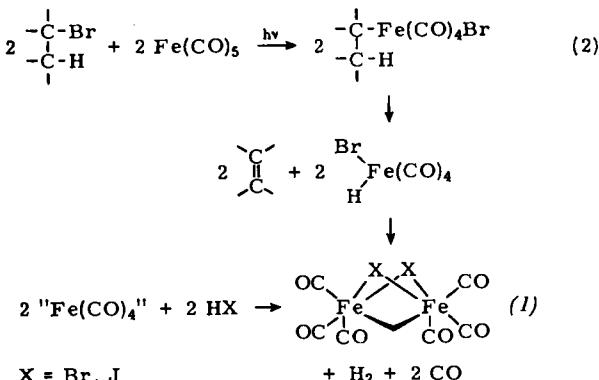
Photochemische und thermische Reaktionen von Carbonyleisen-Verbindungen mit Halogen-alkanen und -alkenen

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.

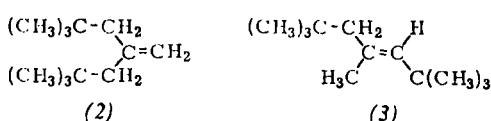


Alkylhalogenide mit β -ständigem Wasserstoff, z. B. tert.-Butylbromid, reagieren gemäß Gl. (2).



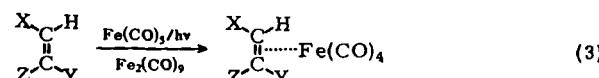
Die neuartigen zweikernigen Di- μ -halogeno-bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen (3) entstehen auch aus „ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ “ [aus der Photolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$] und Halogenwasserstoff.

Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und tert.-Butylbromid erhält man photochemisch Isobutylein, das dabei überwiegend in die Trimeren (2) und (3) übergeht.



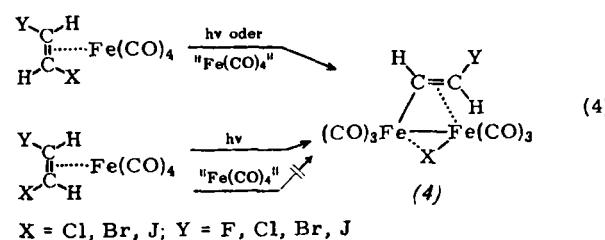
Belichtung von Bromotricarbonyl-2-methallyl-eisen oder Tricarbonyl(trimethylenemethyl)eisen in tert.-Butylbromid und Isobutylein ergibt praktisch ausschließlich (2) und (3).

Halogenäthylen liefern nach Gl. (3) die entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe.



$X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; Z = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$

Nach IR-Untersuchungen sind die olefinischen Liganden in den trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen normalerweise äquatorial angeordnet, scheinen jedoch in den *trans*-1,2-Dihalogenäthylen-Komplexen axiale Positionen einzunehmen. In diesen Verbindungen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung besonders reaktiv (vgl. z. B. Schema (4)).



Mit Alkoholen bildet (4) Tetracarbonyleisen-Komplexe der Acrylsäureester, in Essigsäure entsteht Tetracarbonyl-2-buten-1,4-dion-1,4-dyleisen. Beide Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über einen instabilen Acetylenkomplex.

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dipl.-Chem. F.-W. Grevels und J. C. Hogan, Ph. D.
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36

Quantitative Bestimmung von Verunreinigungen in Borcarbid durch Neutronenaktivierungsanalyse

Von W. Gückel (Vortr.) und H.-J. Born [*]

Bei Verwendung von Borcarbid in der Reaktortechnologie sollen Art und Menge der enthaltenen Verunreinigungen genau bekannt sein. Chemische Methoden der Spurenanalyse und spektralanalytische Methoden sind wegen der großen chemischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit des Borcarbids kaum durchführbar. Die Aktivierungsanalyse dagegen bietet den Vorteil eines zerstörungsfreien und empfindlichen Verfahrens. Allerdings bereitet der große Einfangquerschnitt des Bors für thermische Neutronen erhebliche Schwierigkeiten bei der Aktivierung und der quantitativen Auswertung.

Die erste von drei näher untersuchten Aktivierungsmethoden benutzt nur Kernreaktionen, die durch schnelle Neutronen ausgelöst werden. Dadurch wird die durch thermische Neutronen und Resonanzneutronen hervorgerufene inhomogene Aktivierung der Probe vermieden. Weil dabei meist kurzlebige Nuklide entstehen, wurden diese Untersuchungen an der schnellen Rohrpost des Forschungsreaktors München

durchgeführt. Die auf diese Weise erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten erwiesen sich leider als verhältnismäßig gering.

Bei der zweiten Methode werden praktisch nur die Oberflächen der Proben durch thermische Neutronen und Resonanzneutronen aktiviert. Selbstabsorptionseffekte werden durch einen Korrekturfaktor kompensiert. Mit dieser Methode konnten gute Empfindlichkeiten erreicht werden. Sie hat allerdings den Nachteil, daß dabei aus der Beschaffenheit der Oberflächenschicht auf die ganze Probe geschlossen werden muß.

Die dritte Methode vermeidet die inhomogene Aktivierung durch thermische Neutronen durch Bestrahlung hinter einem Cadmiumfilter. Die durch Resonanzneutronen ausgelösten (n,γ)-Aktivierungen sind in kleinen Proben praktisch homogen. Auf diese Weise erfäßt man die Verunreinigungen im gesamten Volumen der Probe, die Nachweisempfindlichkeiten sind aber geringer als bei der Oberflächenaktivierung.

Der Spurengehalt (ppm-Bereich) an Na, Al, Si, Sc, V, Mn, Cr, Fe, Co und As wurde quantitativ bestimmt. In einigen durch mehrfaches Zonenschmelzen gereinigten Borcarbidproben ließen sich noch geringste Mengen (ppb-Bereich) von Na, Sc, Mn und Co nachweisen.

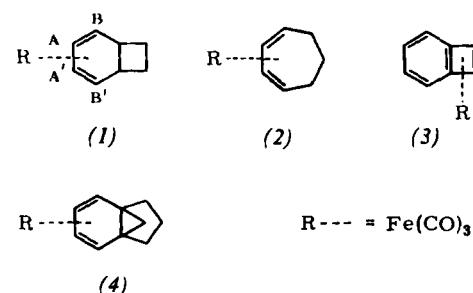
[*] W. Gückel und Prof. Dr. H.-J. Born

Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
8046 Garching bei München

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Olefin-Tricarbonyleisen-Komplexen

Von H. Günther (Vortr.) und R. Wenzl [*]

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tricarbonyleisen-Komplexe von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (1), 1,3-Cycloheptadien (2), Benzo-cyclobutadien (3) und Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien (4) sind analysiert worden. Die Protonen im ungesättig-



ten Teil der Verbindungen geben zu Spektren vom AA'BB'-Typ Anlaß, die durch weitreichende Kopplungen mit Protonen an gesättigten C-Atomen gestört sind, sich jedoch ohne Schwierigkeiten berechnen lassen (Tabelle).

Tabelle. τ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) der olefinischen Protonen in (1)–(4)

	$\tau_{\text{A},\text{A}'}$	$\tau_{\text{B},\text{B}'}$	J_{AB}	$\text{J}_{\text{AB}'}$	$\text{J}_{\text{AA}'}$	$\text{J}_{\text{BB}'}$
(1)	5.06	6.92	6.59	1.62	4.23	0.20
(2)	5.25	7.34	7.61	1.13	4.83	0.44
(3)	5.51	6.62	6.77	1.50	4.06	~0
(4)	3.42 [a]	3.56 [a]	8.61	0.68	6.77	1.57

[a] Zuordnung nicht gesichert.

In den Diensystemen von (1) und (2) nehmen die vicinalen Kopplungskonstanten gegenüber den vergleichbaren Werten in den freien Olefinen ab. Für J_{AB} läßt sich die Änderung nach der Beziehung [1]

$$3J = -35.10 R_{\mu, v} + 56.65$$