

ordnung für  $AX_3$  („symmetrische Verbindungen“)  $\sum e_i = n \cdot p$  beträgt ( $n =$  Zahl der Liganden, also 2 bzw. 3). Der Definition nach ist  $d_i = p_i - e_i$  (Formel 1). Daraus folgt:

$$\sum d_i = p_A + n \cdot p_X - \sum e_i.$$

Diese Summe der  $d$ -Zahlen soll aber für symmetrische Verbindungen gleich sein dem  $p_A$ . Daraus ergibt sich unmittelbar, daß  $n \cdot p_X = \sum e_i$ , was der Regel von *Zachariasen* entspricht.

Es wäre noch darauf hinzuweisen, daß für Verbindungen mit Wasserstoffbrücken (also von der Art  $HX_2$ ) mit Wasserstoff als Zentralatom eine Modifikation der Regel zu erwarten ist — in diesem Falle wäre 8 durch 2 zu ersetzen, wie ja auch bei der Definition der  $d$ -Zahl hervorgehoben wurde, daß für Wasserstoff die  $d$ -Zahl nicht die Differenz der Valenzelektronen auf 8, sondern auf 2 bedeutet.

## Zur Kenntnis des $m, m'$ -Divinylazobenzols und des $m, m'$ -Divinylazoxybenzols

(Kurze Mitteilung)

Von

**J. W. Breitenbach und H. Frittm**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingelangt am 24. September 1956)

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns schon mit der Copolymerisation von Mono- und Divinylverbindungen. Bei unseren Versuchen wurde als Divinylverbindung neben anderen Substanzen auch eine Divinylverbindung (I) verwendet<sup>1</sup>, die nach den Angaben von *G. Komppa*<sup>2</sup> durch Reduktion des  $m$ -Nitrostyrols mit alkalischer Stannitlösung dargestellt worden war. Nach *Komppa* sollte es sich um  $m, m'$ -Divinylazobenzol mit einem Schmp. von 38 bis 39° handeln.

Inzwischen haben aber *R. H. Wiley* und *N. R. Smith*<sup>3</sup> diese Azoverbindung (II) durch Oxydation des Hydrazokörpers erhalten und finden dafür den Schmp. 84°. Dieser Widerspruch veranlaßte uns, die nach *Komppa* dargestellte Substanz näher zu untersuchen. Die Elementaranalyse ergab Werte, die nicht der Azo-, sondern der Azoxyverbindung entsprachen. Auch das Absorptionsspektrum im UV, Sichtbaren und IR stimmen damit überein. Die Azoverbindung II hat ein Absorptions-

<sup>1</sup> *J. W. Breitenbach*, Exper. **3**, 239 (1947).

<sup>2</sup> *G. Komppa*, Über kernsubstituierte Styrole, Dissertation Helsingfors (1893).

<sup>3</sup> *R. H. Wiley* und *N. R. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2295 (1948).

maximum bei 440  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 2,86$ ), während die viel weniger intensiv gefärbte Verbindung I an dieser Stelle nur eine Schulter ( $\log \epsilon = 2,04$ ) im Abfall der langwelligen UV-Bande hat. Die beiden UV-Banden (320  $m\mu$  und 247  $m\mu$ ) sind bei beiden Substanzen fast gleich. Auch die IR-Absorption ist sehr ähnlich; das Spektrum von I ist aber etwas linienreicher und zeigt insbesondere eine starke Bande bei 7,62  $\mu$ , die nach *Witkop* und *Kissman*<sup>4</sup> der N  $\rightarrow$  O-Valenzschwingung in der



Gruppierung zugeordnet werden kann. Verbindung I ist daher identisch mit dem ebenfalls von *Wiley* und *Smith*<sup>3</sup> durch Reduktion von m-Nitrostyrol mit Natriummethylat dargestellten m,m'-Divinylazoxybenzol (Schmp. 39,5 bis 41°). Im Gegensatz zu der Angabe der amerikanischen Autoren, nach der die Reduktion des m-Nitrostyrols mit Stannit zu polymeren Produkten führt, konnten wir auf diesem Weg (nach der von *Komppa* gegebenen Vorschrift) die Azoxyverbindung (an Stelle der Azoverbindung) in guter Ausbeute erhalten<sup>5</sup>.

Es ist also klar, daß wir unsere seinerzeitigen Vernetzungsversuche mit der Azoxyverbindung an Stelle der vermeintlichen Azoverbindung ausgeführt haben. Daher war es interessant für uns, festzustellen, ob in dieser Beziehung merkliche Unterschiede zwischen den beiden Substanzen vorhanden sind. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, die einen solchen Vergleich erlauben.

In den untersten beiden Zeilen sind nochmals die Ergebnisse unserer früheren Versuche angeführt, die die befriedigende Reproduzierbarkeit erkennen lassen. Die Ergebnisse, die jetzt mit der Azoverbindung erhalten wurden, zeigen, daß Polymere mit etwas größerer Viskositätszahl ent-

<sup>4</sup> *B. Witkop* und *H. M. Kissman*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1975 (1953).

<sup>5</sup> Da die Originalvorschrift schwer zugänglich ist, geben wir sie hier in der Fassung von *Komppa* wieder: „39 g (2 Mol.) reines krist. Stannochlorid werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und in diese Lösung 10 g (1 Mol.) m-Nitrostyrol auf einmal eingetragen, die Mischung tüchtig umgeschüttelt und nach Bedürfnis mit kaltem Wasser abgekühlt. Es scheidet sich dabei ein gelber, flockiger, anfangs halbfester Niederschlag aus. Man läßt die Reaktionsmasse unter zeitweiligem Umschütteln so lange stehen, bis eine aus derselben herausgenommene Probe beim Ansäuern und Erwärmen nicht mehr nach unverändertem Nitrostyrol riecht. Danach wird alles mit Äther extrahiert, die filtrierte, ätherische Lösung mit etwas verd. Salzsäure durchgeschüttelt — um das gleichzeitig gebildete Amidostyrol zu entfernen — und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach kurzer Zeit zu einer rotgelben Kristallmasse, welche auf Tonplatten getrocknet wird. Aus 10 g Nitrostyrol erhält man auf diese Weise 5,4 g nahezu reines Azostyrol (in Wirklichkeit Azoxystyrol). Behufs weiterer Reinigung wird es am besten aus Äther umkristallisiert. Es bildet dann orangegefärbte, konzentrische Nadeln, die schon bei 38 bis 39° schmelzen und sich leicht in Äther, Alkohol und Benzol lösen.“

Tabelle 1. Vernetzungspolymerisation von Styrol ohne Starterzusatz bei 110°

Vernetzer	Polymerisationsdauer		Viskositätszahl des Polymeren cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	Stunden	Umsatz %	
8,95 · 10 <sup>-5</sup> Mol II/Mol Styrol .....	3	14,95	153
	44	91	218
9,17 · 10 <sup>-5</sup> Mol I/Mol Styrol .....	3	14,8	145
	44	89	198
8,88 · 10 <sup>-5</sup> Mol I/Mol Styrol <sup>6</sup> .....	3	13,4	145
	44	85,7	193

stehen, was für eine etwas bessere Wirkung als Vernetzer spricht. Das qualitative Bild ist aber völlig gleich und auch die quantitativen Unterschiede sind so gering, daß sie für die Schlüsse, die wir seinerzeit aus unseren Versuchen gezogen haben, ohne jede Bedeutung sind<sup>7</sup>.

Herrn *F. Grass* danken wir für Durchführung und Auswertung der IR-Aufnahmen.

<sup>6</sup> Siehe Anm. 1, Tabelle 1.

<sup>7</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Versuche mit höheren Konzentrationen zeigen, daß beide Verbindungen auch eine Polymerisationsverzögerung hervorrufen. Die Azoverbindung ist der wirksamere Verzögerer.

## Eigenschaften des Disulfurylfluorides

(Kurze Mitteilung)

Von

**E. Hayek und A. Czaloun**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Eingelangt am 15. Oktober 1956)

S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> hat gute Lösungsfähigkeit für unpolare Substanzen. Seine Stabilität gegen Fluor ist bemerkenswert. Als Anhydrid der Fluorsulfonsäure kann man es zur Herstellung von reiner verdünnter Lösung dieser Säure benutzen. In seiner Giftwirkung ist das Disulfurylfluorid dem Phosgen ähnlich.

Im Laufe unserer Arbeiten über Schwefel, Sauerstoff und Fluor enthaltende Verbindungen haben wir weitere Erfahrungen über das vor einiger Zeit<sup>1</sup> beschriebene Disulfurylfluorid (Pyrosulfurylfluorid S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>) gesammelt. Da die Substanz jetzt relativ leicht zugänglich ist<sup>2</sup> und

<sup>1</sup> *E. Hayek* und *W. Koller*, Mh. Chem. **82**, 942 (1951).

<sup>2</sup> *E. Hayek*, *A. Aignesberger* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **86**, 735 (1955).