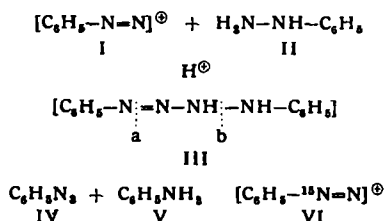


IV gibt bei der Kuhn-Roth-Bestimmung nahezu 2 Mole Essigsäure. Es muß also eine Umlagerung der Pentan-Kette zu einem Isopentan-Gerüst stattgefunden haben.

Aus Cyclohexan, Schwefel und Aluminiumchlorid erhält man bei einer Reaktionsdauer von 8 Tagen das Dicyclohexylsulfid ( $K_{p11} = 133^\circ\text{C}$ ). Bei länger dauernder Einwirkung wird durch Umlagerung auch das Bis-(2-methyl-cyclopentyl)-sulfid ( $K_{p11} = 113^\circ\text{C}$ ;  $2\text{ C}-\text{CH}_3$ ) gebildet. Beide Verbindungen konnten in Form ihrer Sulfone identifiziert werden.

K. CLUSIUS und H. CRAUBNER, Zürich: Zum Mechanismus der Phenylazid-Bildung aus Diazoniumsalz und Phenylhydrazin<sup>4)</sup>.

Bei der Herstellung von Phenylazid (IV) aus einem Diazoniumsalz (I) und Phenylhydrazin (II) muß ein instabiles Zwischenprodukt der Formel III angenommen werden. Beim Zerfall in



<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 497 [1954].

Phenylazid (IV) und Anilin (V) kann die Spaltung von III entweder bei a oder bei b eintreten. Bei der Verwendung von einfach mit <sup>15</sup>N markiertem Diazoniumsalz (VI) wurden Endprodukte IV und V erhalten, die auf 52 % Spaltung bei a und 48 % Spaltung bei b schließen lassen. Ein solcher Mechanismus setzt voraus, daß die Wasserstoffatome entlang der Stickstoff-Kette außerordentlich leicht beweglich sind. Dabei muß die Wasserstoff-Wanderung nicht notwendigerweise intramolekular verlaufen, sondern ist auch durch Austausch mit Lösungsmittelmolekeln möglich.

R. M. BARRER, London, W. BUSER und W. F. GRÜTTER, Bern: Ionenaustausch an synthetischem Faujasit.

Faujasit ist ein seltenes zeolith-artiges Mineral. Das hier untersuchte natürliche Präparat stammte vom Kaiserstuhl (Baden). Damit verglichen wurde ein mikrokristallines synthetisches Produkt amerikanischer Herkunft. Trotz etwas verschiedener chemischer Zusammensetzung gaben beide Präparate identische Debye-Scherrer-Diagramme.

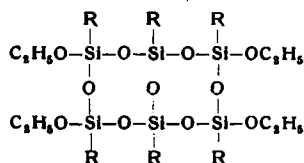
Die Ionenaustausch-Isothermen wurden mit Hilfe von radioaktiven Isotopen gemessen. Faujasit erwies sich als idealer Austauscher für Alkalimetalle. Die Kristalle zeigen bei verschiedenem Gehalt an verschiedenen Alkali-Ionen dieselben Schichtabstände und Hohlraumstrukturen. Quellungserscheinungen ließen sich nicht nachweisen. Natrium-reiche Kristalle halten bevorzugt Kalium-Ionen zurück. Kalium-reiche Kristalle binden zur Hauptsache Natrium-Ionen. Das bevorzugte Mischungsverhältnis liegt bei 60 % Na und 40 % K. [VB 664]

## Entwicklungen der organischen Chemie der Hochpolymeren

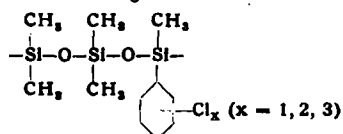
Unter diesem Titel wurde am 19. März 1955 ein Symposium am Polytechnic Institute of Brooklyn unter dem Vorsitz von Prof. C. S. Marvel abgehalten.

J. R. ELLIOTT, Schenectady, N. Y.: Über die Chemie polymerer Silikone.

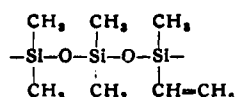
Nach einem Überblick über die Kondensationskinetik der Silanole und die Spannungsrelaxation von Silikonkautschuken berichtete Vortr. über die Darstellung der Grundbausteine dreidimensionaler vernetzter Silikonharze, z. B. eines cyclischen Hexameren folgender Struktur:



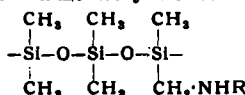
In letzter Zeit wurden auch eine Reihe von polymeren Silikonen dargestellt, die eine gewisse Anzahl von polaren Fremdgruppen enthalten, wie z. B. Chlorphenyl-methylsilikon, welches besonders gute Tieftemperaturbeständigkeit aufweist:



oder Vinyl-Derivate, die ohne Zuhilfenahme von Peroxyden vernetzt werden können:



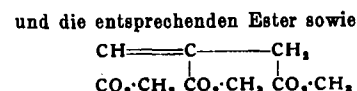
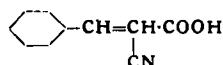
oder Aminomethyl-Derivate:



C. S. MARVEL, Urbana, Ill.: Die Copolymerisation von di- und trisubstituierten Olefinen.

Vortr. hat eine Reihe von disubstituierten Olefinen der allgemeinen Formel:  $\text{Ar-CH=CH-X}$  ( $\text{X} = \text{COR}, \text{COAr}, \text{COOR}, \text{CHO}, \text{CN}$  und  $\text{COCH=CHAr}$ ;  $\text{Ar} = \text{Benzol}, \text{Thiophen}$  oder  $\text{Pyridin}$ ) und  $\text{Ar-COCH=CH-X}$  ( $\text{X} = \text{COAr}, \text{COOR}$ ) dargestellt. Diese Monomeren wurden mit Butadien copolymerisiert. Im allgemeinen ist nur die planare trans-Form copolymerisationsfähig, nicht aber die cis-Form. Diese Verhältnisse wurden speziell an Dibenzoyl-äthylen untersucht. Außer mit Butadien kann auch ganz allgemein mit Isopren, Dimethylbutadien und mit Styrol copolymerisiert werden.

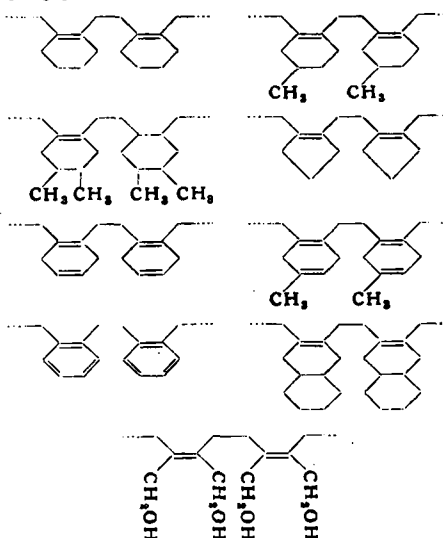
An trisubstituierten Olefinen wurden Verbindungen vom folgenden Typ untersucht:



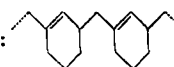
Verbindungen beider Typs geben Copolymere mit Butadien, das Allylmonomere aber auch mit einer Reihe anderer Monomere wie z. B. Acrylonitril, Methacrylat, Styrol, Vinylacetat usw.

W. J. BAILEY, College Park, Md.: Synthese von durchgehend cis- bzw. trans-Dienpolymeren.

Bailey erinnerte daran, daß Naturkautschuk cis-Polyisopren und Balata trans-Polyisopren darstellt. Es wurde eine große Anzahl verschiedener cis-Polymerer vom Butadien-Typ synthetisiert. Dabei hat man systematisch alle Variablen verändert wie z. B. Ringstruktur, Sättigungsgrad, Molekelsymmetrie usw. Einige Beispiele:



Auch ein trans-Polymeres wurde hergestellt:



Durch Messung der Erweichungstemperatur und der Löslichkeit dieser Polymeren ergab sich, daß niedrige Erweichungstemperaturen und damit kautschukartiges Verhalten im allgemeinen dann erhalten werden, wenn die Molekelsymmetrie am geringsten ist. Auch andere Faktoren wie z. B. Substitutionspezial direkt an der Polymerenkette spielen eine Rolle, die jedoch verglichen mit der Bedeutung des Symmetriefaktors nur eine untergeordnete ist. [VB 665]