

### Propionyl-phosphorsäure-diäthylester<sup>69)</sup>

Zunächst wird das Enolphosphat des Malonesters dargestellt. Zu einer eisgekühlten Lösung von 6,2 g Triäthylphosphit im doppelten Volumen-Äther läßt man unter Rühren eine gekühlte Lösung von 9 g Brommalonsäure-diäthylester im doppelten Volumen-Äther zutropfen. Jede Erwärmung muß vermieden werden. Der Äther wird verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert; Kp 124–126 °C/0,05 mm; Ausbeute 9 g, (82 %). 8 g des erhaltenen Enolphosphates werden mit 2 g wasserfreier Propionsäure versetzt und 12 h bei 37 °C gehalten. Anschließend wird im Hochvakuum destilliert; Kp 68 °C/0,05 mm; Ausbeute 7 g (63 %).

### CbO-Glycyl-DL-phenylalanin<sup>145)</sup>

1,04 g CbO-Glycin in 2 cm<sup>3</sup> Aceton und 1,48 g des Enolphosphates (s. oben) werden 1 h bei 70 °C gehalten. Nach dem Erkalten versetzt man mit 2 cm<sup>3</sup> Benzol und läßt langsam in eine Lösung von 0,82 g Phenylalanin und 0,2 g NaOH in 2 cm<sup>3</sup> Wasser eintropfen. Die wäßrige Lösung ist mit Phenolphthalein versetzt und 2n-Natronlauge wird in dem Maße zugefügt, wie die Lösung sich entfärbt. Nach Abtrennen der Benzol-Phase wird die wäßrige Schicht vorsichtig mit konz. Salzsäure angesäuert und das CbO-Peptid aus Wasser umkristallisiert; Ausbeute 1,05 g, (61 %); Fp 160 °C.

### Monobenzyl-phosphorsäure<sup>152)</sup>

0,196 g krist. Orthophosphorsäure werden mit 10 g Benzylalkohol und 0,404 g Triäthylamin versetzt. Dann werden 1,44 g Trichlor-acetonitril hinzugefügt. Man hält das Gemisch 4 h bei 75 °C. Das überschüssige Acetonitril wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand in 20 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Benzylalkohols zweimal mit 15 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Dann werden 2 cm<sup>3</sup> Cyclohexylamin zugegeben, im Vakuum dampft man zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 15 cm<sup>3</sup> Wasser heiß gelöst und bis zur einsetzenden Trübung mit Aceton versetzt. Die Lösung wird der Kristallisation überlassen

und endlich die Fällung durch Zugabe von Aceton vervollständigt; Ausbeute 0,595 g (76,5 %). Das Salz läßt sich über Ionenaustauscher in die freie Säure, Fp 104–105 °C, überführen.

Bei Verwendung von nur 0,202 g Triäthylamin ist bei sonst gleichen Bedingungen Dibenzyl-phosphorsäure das einzige Reaktionsprodukt; Ausbeute 0,360 g (65 %); Fp 79 °C.

### Monophenyl-phosphorsäure-imidazolid<sup>155)</sup>

3,05 g Monophenyl-phosphorsäure werden in 3 cm<sup>3</sup> Acetonitril und 10 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und 3,5 g Carbonyl-diimidazol hinzugefügt. Nach 15 min bei 20 °C ist die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet. Es wird noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und schließlich gibt man 5 cm<sup>3</sup> Cyclohexylamin, 0,2 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 cm<sup>3</sup> Äther hinzu. Die nicht umgesetzte Monophenyl-phosphorsäure kristallisiert aus und wird abfiltriert. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende Öl in 50 cm<sup>3</sup> Aceton aufgenommen und mit 50 cm<sup>3</sup> Äther versetzt. Nach 2 h bei 0 °C sind 4,45 g (79 %) an Cyclohexyl-ammoniumsalz des Monophenyl-phosphorsäure-imidazolides auskristallisiert; Fp 115 °C.

### Diphenylpyrophosphat<sup>156)</sup>

0,323 g des obigen Cyclohexyl-ammonium-salzes werden in 3 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid gelöst, mit 0,175 g Monophenyl-phosphorsäure und 3 cm<sup>3</sup> Pyridin versetzt und 1 h bei 100 °C gehalten. Dann werden 1 cm<sup>3</sup> Cyclohexylamin und 10 cm<sup>3</sup> Aceton zugefügt. Das Cyclohexyl-ammoniumsalz der Diphenyl-pyrophosphorsäure kristallisiert sofort aus; Ausbeute 0,521 g (98,7 %); Fp 251 °C.

### Phosphorsäure-monophenylester-monomethylester<sup>155)</sup>

0,81 g des obigen Salzes des Monophenyl-phosphorsäure-imidazolides werden in 5 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, 4 h unter Rückfluß erwärmt, eingedampft und mit Aceton aufgenommen. Es kristallisieren 0,117 g des Cyclohexyl-ammoniumsalzes der Phenylmethylphosphorsäure aus (74 %).

Eingegangen am 6. Oktober 1959 [A 2]

## Thermisch resistente Polymere

Von Prof. Dr. S. M. ATLAS und Prof. Dr. H. F. MARK

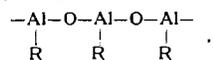
Bronx Community College und Polytechnic Institute of Brooklyn, USA

Temperaturbeständige Polymere gewinnen wachsend an Bedeutung. Es werden neuere Arbeiten über anorganische oder „halb“-anorganische Polymere zusammengefaßt, für die Brauchbarkeit bis zu etwa 550 °C angestrebt wird.

### Verbindungen mit Sauerstoff-Gerüst

#### Aluminium-haltige Verbindungen

Polymere mit Sauerstoff-Gerüst und geeigneten Seitengruppen hat W. C. Woods<sup>1)</sup> beschrieben. Ein Polyaluminoxan kann als eine modifizierte Form des Aluminiumoxyds Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgefaßt werden:



Diese Struktur widersteht der homolytischen Spaltung der Hauptkette bei höheren Temperaturen durch die hohe Bindungsenergie der Al—O-Bindung. Eine der wichtigsten Aufgaben ist es, Substituenten zu finden, die trotz des katalytischen Effektes des elektronenarmen Aluminium-Atoms mehrere hundert Grad Celsius aushalten. Prototypen solcher Verbindungen mit verschiedenen Seitengruppen wurden dargestellt, thermisch abgebaut und ihre Pyrolyse-Produkte identifiziert.

Als Zwischenprodukt zur Darstellung von Poly-phenoxyaluminoxan wurde Diisopropoxy-phenoxy-aluminium hergestellt, das gleichzeitig als Modell für den Vergleich der relativen thermischen Stabilität der Isopropoxy- und Phenoxy-Gruppen diene. Bei der Destillation erhielt man unter Zersetzung ein Harz. Pyrolyse bei 315 °C liefert Propylen, Isopropylalkohol, etwas Isopropyläther und gleichfalls ein Harz, das in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln unlöslich und im Vakuum bis über 400 °C beständig war. Die 8-Hydroxy-chinolin-Gruppierung erwies sich als thermisch außerordentlich stabil. Aluminium-Oxinat (Tris-(8-hydroxy-chinolin)-aluminium), Fp 414–418 °C, bleibt unterhalb 400 °C unverändert und wird bei 500 °C in einem evakuierten Gefäß zu einer orange-roten Flüssigkeit.

Diäthoxy-(8-hydroxy-chinolin)-aluminium pyrolysierte bei 350–410 °C zu Äthanol und Spuren von Diäthyläther.

In einem Versuch, die erwartete Stabilität der Phenoxy- wie der 8-Hydroxy-chinolin-Gruppe in einer einzigen Molekel zu vereinen, wurde Diphenoxy-(8-hydroxy-chinolin)-aluminium untersucht. Im Vakuum färbte sich dieses Material bei über 350 °C langsam dunkel und war bei 460 °C dunkelbraun.

#### Silicium-Verbindungen

In Fortführung Andrianovscher Arbeiten<sup>2)</sup> über Polytriäthylsiloxylaluminoxane, die harte, thermisch widerstandsfähige Filme auf Metalloberflächen bilden, wurden Prototypen und Monomere mit Trimethyl- und Triphenylsiloxyl-Gruppen synthetisiert. (In Siliconen sind Methyl- und Phenyl-Substituenten widerstandsfähiger gegenüber hohen Temperaturen als Äthyl-Gruppen<sup>3)</sup>).

Durch Reaktion von Trimethylsilylacetat mit Isopropoxy-aluminium wurde Di-isopropoxy-(trimethylsil-

<sup>1)</sup> W. G. Woods u. M. L. Iverson, „Conference on High Temperature Polymers“, 26. Mai 1959, Dayton, Ohio (USA).

<sup>2)</sup> K. A. Andrianov, A. A. Zhadanov u. V. G. Dulova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR No. 6, 1050 [1957].

<sup>3)</sup> K. A. Andrianov, Fortschr. Chemie (russ.) 26, 895 [1957].

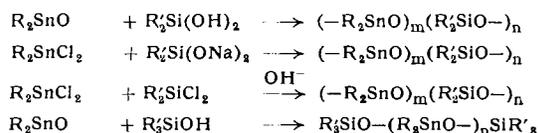
oxy)-aluminium gewonnen. Diese kristalline Substanz zersetzt sich bei 260 °C unter Bildung von Propylen, Isopropyl-alkohol, Isopropoxy-trimethylsilan und einem benzol-unlöslichen Rückstand. Tris-(trimethyl-siloxy)-aluminium, das in der gleichen Reaktion entsteht, bildete beim Erhitzen auf 260–280 °C in halbäquimolarer Menge Hexamethyl-disiloxan. Der harzartige Rückstand war benzol-löslich und hatte ein Mol-Gewicht von 1200. Di-isopropoxy-triphenyl-siloxy-aluminium wurde in glasartiger Form aus der Reaktion von Triphenyl-silanol oder Triphenyl-silyl-acetat mit einem Mol-Äquivalent Tri-isopropoxy-aluminium erhalten.

Die genannten Verbindungen ergeben bei der Pyrolyse ebenso wie Isopropoxy-aluminium selbst Propylen und Isopropyl-alkohol und nur Spuren von Isopropyl-äther. Dagegen sind die Pyrolyseprodukte von Methoxy-, Äthoxy- und Phenoxy-aluminium hauptsächlich Dimethyl-, Diäthyl- und Diphenyl-äther.

In den angeführten Verbindungen ist der Alkohol (oder das Silanol) aus dem die Aluminium-Verbindung erhalten wurde, saurer als Isopropylalkohol<sup>4</sup>). Je stärker nun eine Säure ist, um so stärker ionisieren ihre Metall-Salze; bei der Pyrolyse gebildete Äther müssen daher über einen ionischen Mechanismus entstehen. Aus vorläufigen Resultaten von Polymerisationsreaktionen geht hervor, daß heterofunktionelle Kondensationsreaktionen von Acetoxy-isopropoxy-phenoxy-aluminium und Acetoxy-isopropoxy-(triphenyl-siloxy)-aluminium in hochsiedenden Lösungsmitteln ausgeführt werden sollten.

#### Zinn-haltige Substanzen

Die zu Stanno-siloxanen führenden Reaktionen lassen sich durch folgende Formulierungen wiedergeben:



Die Molgewichte der in Benzol löslichen Polymeren lagen zwischen 1000 und 5000. *Crain*<sup>5</sup>) berichtete über die Eigenschaften dieser Polymeren im Hinblick auf das Sn/Si-Verhältnis unter Berücksichtigung der Unterschiede zwischen Phenyl- und Methyl-Gruppen als Substituenten an den Metall-atomen.

Aus den Analysen der Stanno-siloxane als eigene Gruppe ergibt sich, daß die Polymeren mit Phenyl-silicon-Gruppierungen stabiler sind als diejenigen mit Methyl-silicon-Gruppierungen und daß die Polymeren mit abnehmendem Zinn-Gehalt an Beständigkeit zunehmen.

Organo-stanthian-Polymere wurden aus Gemischen von Dialkyl- und/oder Diaryl-Zinn mit elementarem Schwefel in flüssigem Ammoniak hergestellt. Copolymere niederen Molgewichts, die so erhalten wurden, waren über 200 °C nicht mehr thermisch stabil, blieben jedoch bis zu -20 °C flüssig und waren auch bei der Temperatur festen Kohlendioxyds nicht spröde. An Aluminium-Polymeren ausgeführte Arbeiten bestätigten die Beständigkeit der O-Al-O-Bindung. Die Tatsache, daß das Aluminium-Atom mit der Koordinationszahl vier oder sechs auftreten kann, kompliziert die Bildung eines linearen Polymeren. So führten Versuche zur Gewinnung monomerer Verbindungen zu Polymeren niederen Molgewichts, die ihrerseits vernetzte Polymere ergaben.

<sup>4</sup>) K. A. Andrianov u. N. N. Sokolov, Chem. Ind. (russ.) 1955, 329.  
<sup>5</sup>) R. D. Crain u. P. E. Koening, „Conference on High Temperature Polymers“, 26. Mai 1959, Dayton, Ohio (USA).

#### Bor-Silicium-Copolymere

Bor und Silicium enthaltende Copolymere mit geeignet platzierten Stickstoff-Atomen als Elektron-Donatoren wurden in den General Electric Research Laboratories studiert. *R. P. Anderson*<sup>6</sup>) diskutierte kürzlich die Darstellung reaktionsfähiger Monomere und ihre Polymerisation zu Bor-siloxanen.

Pyridine besitzen eine aktive Azomethin-Bindung und viele organometallische Verbindungen reagieren damit. Daher wurde das Pyridyl-Grignard-Reagenz in Gegenwart von Chlorsilanen hergestellt. Die Pyridyl-chlorsilane stellen rauchende Flüssigkeiten dar, die sich nur schwierig und unter Luftausschluß handhaben lassen. Feuchtigkeit setzt Chlorwasserstoff in Freiheit, der seinerseits mit der Pyridyl-Verbindung unter Fällung von Pyridin-hydrochlorid reagiert.

Die 2-Pyridyl-silane ließen sich am besten in einer Grignard-Reaktion in Tetrahydrofuran darstellen, wenn man die Spaltungsreaktion des Solvens verhinderte. 4-Pyridyl-silane konnten durch Lithium/Halogen-Umsatz aus 4-Brom-pyridin gewonnen werden, das über Diazotierung von Amino-pyridin zugänglich ist.

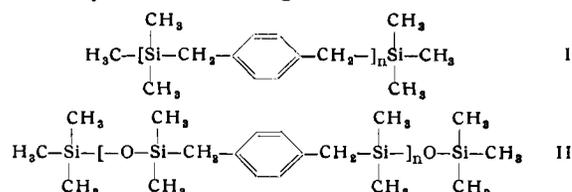
Wegen der Schwierigkeiten in der Herstellung und Handhabung der Chlorpyridyl-silane schenkte man den leichter zugänglichen stickstoff-haltigen Siliconen mit p-(Dimethyl-amino)-phenyl-methyl-dichlorsilan mehr Aufmerksamkeit.

Zur Darstellung von 1:1 Borsiloxan-Copolymeren wurde bis jetzt keine zufriedenstellende Methode gefunden.

*E. C. Evers*, von der University of Pennsylvania, berichtete<sup>7</sup>) über die Synthese von Polymeren mit Sn-X-Sn-Skelett, in denen X ein Element wie Schwefel oder eine Gruppe wie -CH<sub>2</sub>- sein kann. Sein Arbeitskreis erzielte Fortschritte in der Synthese von Polymeren unter Benutzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnNa<sub>2</sub> in Verbindung mit den Säurehalogeniden COCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Vorläufige Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß diese Säurehalogenid-reaktionen besser in Glykol-dimethyläther als in Tetrahydrofuran ausgeführt werden.

#### Silicone

Nach *G. R. Wilson*<sup>7</sup>) wird von Poly-(p-xylylen-dimethylsilan) (I) und Poly-(p-xylylen-tetramethyl-siloxan) (II) gute thermische Stabilität bei der Verwendung als Schmiermittel und hydraulische Flüssigkeit erwartet.



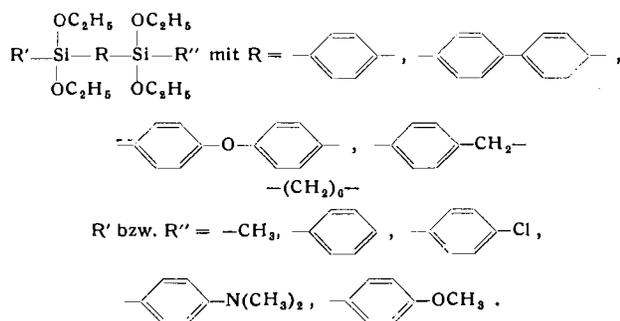
Eine Methode zur Herstellung der monomeren Bausteine dieser Polymeren, des Bis-(trimethyl-silyl)-p-xylols, wurde ausgearbeitet. Die m- und o-Isomeren wurden ebenfalls dargestellt. Man gibt ein Gemisch der betreffenden Dihalogenide mit Trimethyl-chlorsilan zu Magnesium (in Tetrahydrofuran). Durch Behandlung von Bis-(dimethyl-chlor-silyl)-p-xylol mit Wasser in Gegenwart von Trimethyl-chlorsilan wurden Polymere erhalten. Die Molgewichte lagen zwischen 700 und 1100. Nach ihren Elementaranalysen waren die entstandenen Produkte Gemische aus cyclischen und linearen Polymeren.

Eines der Probleme zur Herstellung silicium-haltiger Polymere, die über 260 °C stabil sind, besteht darin, die mechanische Festigkeit des Polymersystems über den gan-

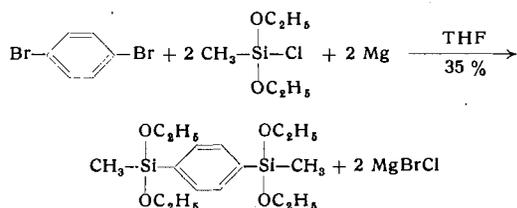
<sup>6</sup>) R. P. Anderson u. M. M. Sprung, ebenda.

<sup>7</sup>) Conf. High Temp. Polymers, Dayton, Ohio, 1959.

zen Temperaturbereich zu verbessern, wobei gleichzeitig die thermischen Stabilitätsgrenzen des betreffenden Materials zu erhalten, oder besser noch, zu erweitern sind. Nach C. W. Breed<sup>7)</sup> hat das Midwest Research Institute diese Frage bearbeitet. Es wurden silicium-haltige Harze dargestellt, von denen man andere strukturelle Charakteristika erwarten konnte, als sie bei den Materialien aus konventionellen Silan-Monomeren gefunden werden. Für die Untersuchung der neuen Polymersysteme wurden hauptsächlich folgende Monomergruppen herangezogen:



Die beste Methode zur Darstellung dieser Monomere besteht in der Kondensation von Arylen-di-Grignard-Verbindungen (gewonnen in Tetrahydrofuran) mit den entspr. gemischten Chlor-alkoxy-silanen. Die Herstellung von 1.4-Bis-(methyl-diäthoxysilyl)-benzol zeigt diese Arbeitsweise. Kondensierte man das Grignard-Reagenz im Augenblick seiner Bildung mit dem Silan durch gleichzeitige Zugabe der beiden umzusetzenden Substanzen, so erhält man das Endprodukt in 35% Ausbeute.

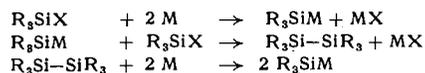


Zwar konnten durch den Einbau solcher Monomere in die Silicone Verbesserungen in der mechanischen Festigkeit der Polymeren erzielt werden, jedoch bestehen weitgehende Einschränkungen für die Struktur der Monomeren, wenn sie auf dem Wege des üblichen Hydrolysenprozesses in die beabsichtigten neuen Harze eingeführt werden sollen. Neben den in der Herstellung der Polymeren angewandten Bedingungen scheint die Art der Weiterbehandlung in wärmehärtbare Materialien die Festigkeit der Endprodukte zu beeinflussen.

M. Gilman<sup>7)</sup> untersuchte Reaktionen der Si-H- und Si-M-Gruppierungen. Es lassen sich viele Verbindungen der Reihen R<sub>3</sub>SiH und R<sub>4</sub>Si mit unterschiedlichem R darstellen. Als eine Stufe in einer solchen Synthese können R<sub>3</sub>SiH-Typen mit drei verschiedenen Substituenten gewonnen und in die Halogenide R<sub>3</sub>SiX umgesetzt werden. Daraus herstellbare Oligo-silane können zwei oder mehr Silicium-Atome unmittelbar benachbart oder auch voneinander getrennt enthalten.

Eine neue Methode zur Gewinnung von Organosilyl-Metall-Verbindungen besteht in der direkten Reaktion von Substanzen des Typs R<sub>3</sub>SiX mit Lithium in Tetrahydrofuran unter Bildung von Stoffen der Formel R<sub>3</sub>SiM (M = Metall). Diese Darstellungsweise scheint über ein Disilan als Zwischenprodukt zu verlaufen, das dann durch das Metall gespalten wird. Durch Abbruch der Reaktion zu gegebener Zeit lassen sich die Disilane isolieren. Ihrer Bildung scheint das intermediäre Auftreten von wenig R<sub>3</sub>SiLi

vorauszugehen, das seinerseits momentan mit einer Molekel R<sub>3</sub>SiX zu dem Disilan weiterreagiert. Vermutlich laufen folgende Reaktionen ab:

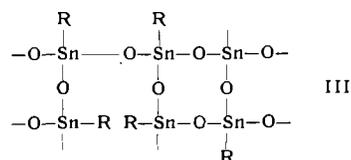


Das genannte Zwischenprodukt spielt auch in der Synthese anderer Verbindungen eine Rolle, so in der Reaktion zwischen Organo-silyl-metall-Verbindungen und einer Reihe verschiedener Ester und verwandter Verbindungstypen. Als Beispiel sei die Umsetzung von Triphenyl-lithium mit Tri-n-butyl-phosphat in Tetrahydrofuran genannt. In 90% Ausbeute entsteht dabei n-Butyl-triphenylsilan.

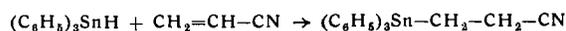
### Organo-Zinn-Polymer

Ein Forschungsprogramm zur Synthese von Organo-Zinn-Polymeren mit ausschließlich Sn-C-Bindungen ist im Institut für Organische Chemie T. N. O., Utrecht, Holland, in Angriff genommen worden. Über einige der dabei bereits erzielten Resultate berichtete J. C. Nolte<sup>7,8)</sup>.

Untersucht wurden alkyl- und aryl-substituierte Zinnsäuren. Alkylstanno-säuren sind amorphe und unschmelzbare Verbindungen polymerer Natur offenbar der Formel (RSnOOH)<sub>n</sub>, die in niederen aliphatischen Alkoholen löslich, in den meisten anderen Solventien jedoch unlöslich sind. Bisher ist noch unentschieden, ob Alkyl-stannonsäure-orthoester RSn(OR')<sub>3</sub> oder polymere Produkte der Formel (RSnOOR')<sub>n</sub> gebildet werden. Organo-titanester Ti(OR)<sub>4</sub> wurden durch kontrollierte Hydrolyse und Erhitzung in ein räumlich vernetztes Ti-O-Polymer übergeführt. Ähnlich gelangte man durch Verdampfung des Lösungsmittels von Alkylstannonsäure-estern bei anschließender Erhitzung zu einem durchscheinenden Polymeren, dem vermutlich Formel III zukommt.

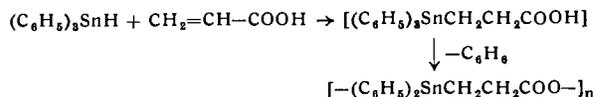


Die Cyanoäthylierung von Triphenyl-stannan ist ein Beispiel für eine allgemein anwendbare Reaktion:

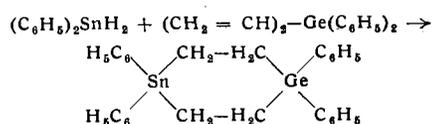


Durch Umsetzung von Triphenylstannanen mit substituierten α-Olefinen wurden Verbindungen des Typs (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn---CH<sub>2</sub>---CH<sub>2</sub>---R' dargestellt, in denen R' für folgende Reste steht: ---CN, ---CH<sub>2</sub>---CN, ---COOCH<sub>3</sub>, ---CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ---CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, ---CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, ---OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ---CH<sub>2</sub>OH, ---OCOCH<sub>3</sub>, ---CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>, ---CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>3</sub> und ---C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N.

Interessant ist die Reaktion von Triphenyl-stannan mit Acrylsäure:



Das Endprodukt ist ein unschmelzbares Pulver. Erwähnt sei schließlich die Umsetzung von Diphenyl-stannan mit Diphenyl-divinyl-german, die 1-Stanna-4-germanacyclohexan liefert.



<sup>8)</sup> Vgl. Angew. Chem. 70, 298 [1958].



## Anionische Polymerisation

Untersuchungen über anionische Polymerisationen trug C. G. Overberger<sup>7)</sup> (Polytechnic Institute of Brooklyn) vor. Eigens dafür synthetisierte Monomere mit verschiedenen großen Seitenketten wurden mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert. So konnten nachweislich kristalline Poly-vinyl-cycloalkane erhalten und charakterisiert werden. Die erhöhte thermische Stabilität dieser Systeme ging aus der Höhe ihrer Zersetzungstemperaturen hervor. Beispielsweise ergab die Reduktion von Methyl-cyclopropylketon durch Lithium-aluminiumhydrid 1-Cyclopropyl-äthanol und Pentanol-2. 1-Cyclopropyl-äthanol wurde mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Natriumacetat verestert und der entstehende Ester über Pyrex-Glasscherben bei 500 °C pyrolysiert. Für das aus vier Olefinen bestehende Reaktionsgemisch ergab die Elementaranalyse die Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. Durch fraktionierte Destillation an einer Kolonne mit 75 theoretischen Böden wurde der Hauptteil des Isomergemisches isoliert und ihm versuchsweise die Struktur eines trans-1-Methylbutadiens zugeordnet. Der zweithäufigste Bestandteil war Vinyl-cyclopropan.

Die Polymerisation von Methacrylnitril durch Kalium in Ammoniak unterschied sich von dem Lithium-katalysierten Prozeß. Die gleiche Polymerisation wurde durch Hydroxyl-Ionen in Ammoniak eingeleitet. Es wurde gefunden, daß Wasser die Alkalimetall-Katalyse beträchtlich beeinflusst.

## Thermische Reaktionen

Nach Madorski<sup>7)</sup> untersucht das National Bureau of Standards (USA) den thermischen Abbau von Polymeren bei Temperaturen bis zu 850 °C. Stark vernetzte Polymere oder solche, die komplex vernetzen, wenn sie auf 500 °C oder höher erhitzt werden, stabilisieren sich unter Bildung kohle-artiger Rückstände. Die drei in dieser Hinsicht stabilsten Polymeren sind in der Reihenfolge abnehmender Stabilität: Silicon-Harze, Phenoplaste und Poly-(trivinyl-benzol). Vibrin (wärmehärtbare Polyesterharze), Poly-(acrylnitril), Epoxyharze und Poly-(vinyliden-fluorid) folgen mit etwa der gleichen Stabilität untereinander.

Höhere Temperaturen und Drucke bei der Pyrolyse von Polymeren führten zu kleineren Bruchstücken unter den flüchtigen Produkten. Bisher ist nicht bekannt, ob diese stärkere Aufstückelung während der Primärreaktion eintritt, also wenn die Bruchstücke vom Polymeren abgespalten werden, oder als Folgeaktion, nachdem einzelne Fragmente bereits gebildet worden sind. Die Gesamt-Aktivierungsenergie für die Aufspaltung einer Bindung in Poly-(trivinyl-benzol) beträgt 73 kcal/mol, für Poly-(vinylidenfluorid) 48 kcal/mol und für Poly-(acrylnitril) 31 kcal/mol. Die hohe thermische Stabilität von Poly-(trivinyl-benzol) ist vermutlich auf seine stark vernetzte Struktur zurückzuführen. Pyrolyse-Versuche an Polymeren sind bis zu 1300 °C geplant.

Seit dem Sommer 1958 arbeitet das Stanford Research Institute an Hochtemperatur-Reaktionen (1000 bis 2000 °C) zur Synthese neuer thermostabiler chemischer Substanzen. Nach R. C. Phillips<sup>7)</sup> werden von dieser Arbeitsgruppe besonders fünf Fragenkomplexe bearbeitet:

1. Die Untersuchung möglicher Reaktionen zwischen im Lichtbogen ionisierten Metallen und organischen Verbindungen als Mittel zur direkten Synthese organo-metallischer Stoffe. Es ist bekannt, daß Übergangsmetalle bei rd. 10000 °C teilweise ionisiert werden. Diese Temperaturen sind mit Plasma-Fackeln ohne weiteres erreichbar. Der Leitgedanke ist, daß möglicherweise die positiven Über-

gangsmetall-Ionen mit elektronegativen organischen Resten irgendwelcher Art unter Bildung organometallischer Verbindungen zu reagieren vermögen. Diese auf weite Sicht angelegte, schwierige Untersuchungsreihe hat bisher keine positiven Resultate ergeben.

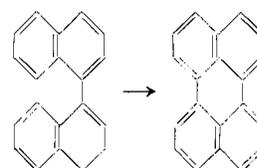
2. Die Synthese symmetrischen Difluor-acetyls durch Pyrolyse halogener Kohlenwasserstoffe und durch Reaktion zwischen atomarem Fluor und Graphit. Die Verbindung selbst ist nicht stabil, doch vielleicht als Baustein thermostabiler Materialien von Bedeutung.

3. Die Synthese der mit Spinell-Struktur postulierten Verbindungen MgSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und LiSc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, die vermutlich hohe Schmelzpunkte aufweisen. Scandiumoxyd (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist das einzige Material mit den für Spinell-Strukturen erforderlichen Atomradien, das bisher noch nicht als Spinell-Bestandteil bekannt ist. Sc<sup>3+</sup> könnte Spinelle vom Typ 3:2 oder 3:1 bilden. Magnesiumoxyd mit einem Schmelzpunkt von 2800 °C wäre der bestgeeignete Partner für Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Oxyd eines zweiwertigen Metalls, während Lithiumoxyd mit 1700 °C den höchsten Schmelzpunkt unter den einwertigen Metalloxyden aufweist. Vorversuche zur Gewinnung von MgSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> waren erfolglos.

4. Die Untersuchung hochschmelzender Bor-suboxyde. Die Existenz eines Borsuboxyds B<sub>7</sub>O wurde bewiesen. Man nimmt an, daß seine Struktur ebenso wie die des Borcarbids B<sub>4</sub>C der des elementaren Bors eng verwandt ist. Darin sind die Bor-Atome in Icosahedren angeordnet, die durch zusätzliche B-B-Bindungen verbunden sind. Ähnlich liegen in B<sub>4</sub>C (das besser als B<sub>12</sub>C<sub>3</sub> formuliert wird) C<sub>3</sub>-Ketten zwischen den Bor-Icosahedren und bilden so das räumliche Gitter. B<sub>7</sub>O ist möglicherweise als B<sub>12</sub>(BO)<sub>2</sub> aufzufassen, worin 12 Bor-Atome ein dreidimensionales Netzwerk ähnlich wie in B<sub>12</sub>C<sub>3</sub> bilden und BO-Gruppen in den Zwischenräumen liegen.

5. Synthese von Thiophosphonitril-Verbindungen. Anorganische Polymere mit -P=N-Ketten wurden aufgebaut. Durch Ammonolyse von SPCl<sub>3</sub> wurde das feste Triamid SP(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dargestellt, um Pyrolyse-Effekte bei 1000 bis 2000 °C während kurzer Reaktionszeiten zu studieren. Preßpillen des Triamids sollen der Hitzeinwirkung in Lichtbogen-Spiegelöfen ausgesetzt oder als Pulver in einen Plasmabogen eingedüst werden.

Über Arbeiten der Monsanto Chemical Co. an thermostabilen Flüssigkeiten referierte J. W. Dale<sup>7)</sup>. Thermisch stabile Molekeln haben hohe Bindungsenergien, während das Umgekehrte nicht zuzutreffen braucht, da noch andere Faktoren für die Temperaturbeständigkeit eine Rolle spielen. Die stabilste der in dieser Gruppe untersuchten Verbindungen war Hexafluor-benzol (Bindungsenergie der C-C-Bindung um 100 kcal/mol, C-F-Bindung 145 kcal/mol.) Bei 540 °C stabile aromatische Verbindungen haben außer C-C-Bindungen noch C-H-Bindungen mit etwa der gleichen Bindungsenergie. In thermisch stabilen Molekeln sollten alle Möglichkeiten zur leichten Abspaltung kleiner Molekeln oder Reste blockiert sein, beispielsweise die Eliminierung von Wasserstoff. 2,2'-Dinaphthalin zersetzt sich bei 510 °C, 1,1'-Dinaphthalin hingegen bei 450 °C; letzteres reagiert vermutlich in folgender Weise:



Resonanzstabilisierte Strukturen sind von großer Beständigkeit. Daher sind Verbindungen, die bei der Pyrolyse

stabilisierte freie Radikale oder resonanzstabilisierte Zersetzungsprodukte liefern, für hohe Thermostabilitätsanforderungen ungeeignet. In der Gasphase zersetzt sich Imidazol bei 620–650 °C, Benzimidazol dagegen bei 400 bis 430 °C. Dieser Unterschied geht vermutlich auf die größere

Resonanzstabilisierung des Radikals  verglichen mit  zurück, was zur Folge hat, daß aus dem ersteren leichter Wasserstoff abgespalten wird.

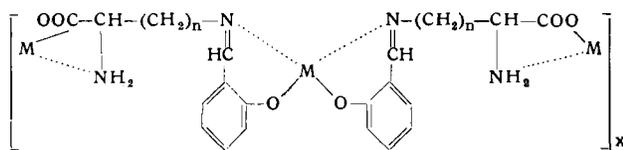
### Strahlungsabbau

Über erste Ergebnisse des Strahlungsabbaues von Alkyl-poly-phenylen und Poly-phenyläthern berichtete *J. J. E. Schmidt*<sup>7)</sup>. Die Gas-Ausbeuten bei der Bestrahlung von Alkyl-Aromaten waren viel geringer, als sie an gradkettigen oder cyclischen Aliphaten gefunden wurden. Bei den Alkyl-Aromaten war Wasserstoff der überwiegende Bestandteil unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten. Er machte ungefähr 90% der bei der Bestrahlung gebildeten Gase aus und mehr als 95% bei den Alkyl-Polyaromaten. Methan war die zweite Hauptkomponente.

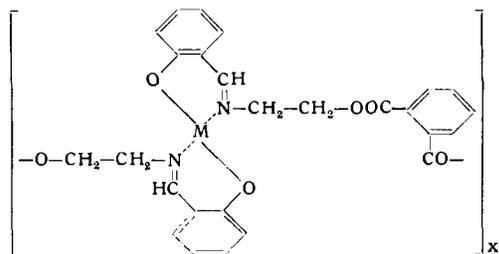
Die Gas-Ausbeute aus Alkyl-poly-phenylen war relativ konstant und lag bei 6%. Die einzige Ausnahme stellte mit 11% 3-Heptyl-o-terphenyl dar.

### Koordinationspolymere

Ein Forschungsvorhaben zum Studium von Koordinationspolymeren aus Bis-8-hydroxy-chinolin, Bis-amino-phenolen, Bis-Diphenolen und Bis-salicylsäuren ist an der University of Illinois im Gange. Nach *J. C. Bailar*<sup>7)</sup> werden in der Hoffnung, den Mechanismus der Koordinations-Polymerisation näher kennenzulernen, Verbindungen folgender Typen untersucht:



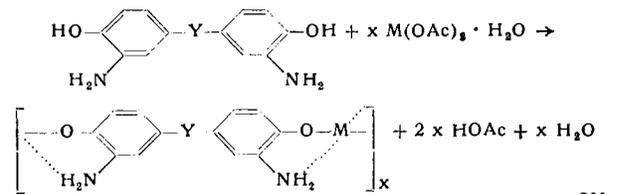
und



Leider sind diese anorganischen Polymeren Pulver. Da Bis-8-hydroxy-chinolin jedoch an seinem Schmelzpunkt stabil ist, läßt es sich mit den Metall-Ionen durch Zusammenschmelzen bei dieser Temperatur polymerisieren.

Die Komplex-Polymeren des 8-Hydroxy-chinolins mit Zink waren stabiler als die entsprechenden Kupfer-Verbindungen. Das ist vermutlich der unverändert bleibenden Zweiwertigkeit des Zinks zuzuschreiben, während der Wechsel zwischen möglicher Ein- und Zweiwertigkeit im Kupfer zu einer katalytischen Oxydation des Materials führen mag. Polymere mit Sulfon-Gruppen wiesen eine größere Stabilität auf, wohl wegen des induktiven Effektes dieser Gruppierung. Bis-(o-aminophenole) können mit

zweiwertigen Metallen der Koordinationszahl vier unter Bildung linearer Polymerer reagieren, z. B.:

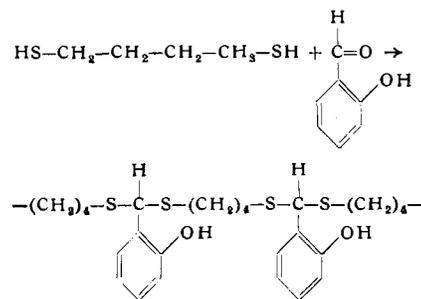


Y kann eine einfache Bindung sein, oder Reste wie  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$

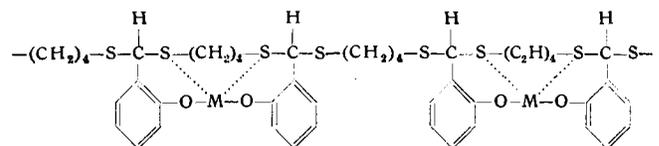
oder  $-\text{SO}_2-$  verkörpern. Die Metall-Komplexe der erwähnten Liganden sind unlösliche, bräunlich gefärbte Pulver, die sowohl durch Säuren als auch Basen leicht zersetzt werden.

An der University of California wurden Versuche zur Herstellung langkettiger organischer Moleküle ausgeführt, in die Elektronen-Donator-Gruppierungen eingebaut wurden, die sich später mit Metallionen zu Koordinations-Verbindungen umsetzen ließen. Darüber berichtete *W. C. Drinkard*<sup>7)</sup>.

Die Reaktion von Alkyl-dimercaptanen mit Aldehyden ergab polymere Mercaptale. Wenn zusätzlich koordinationsfähige Gruppen in die Molekel eingeführt worden waren, ließ sich durch Zugabe von Metallionen ein stabiles lineares Chelat-System aufbauen. Als Beispiel sei die Reaktion von Butylen-dimercaptan mit Salicylaldehyd angeführt.



Umsetzung mit zweiwertigen, koordinativ vierwertigen Metallionen lieferte das System



Auch in diesem Falle sind die Zink-Chelate stabiler als die Kupfer-Verbindungen.

Anorganische Systeme, in denen  $\pi$ -Elektronenbindungen eine Rolle spielen, diskutierte *A. F. Clifford*<sup>7)</sup>.  $\text{NF}_3$  vermag in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  kein CO zu ersetzen, während  $\text{PF}_3$ , trotz seines Unvermögens  $\sigma$ -Bindungen einzugehen,  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  liefert. Dieses scheinbare Paradoxon läßt sich nur dadurch erklären, daß das Phosphor-Atom in der Lage ist, Elektronen des Nickels in seine d-Bahnen aufzunehmen. Diese Fähigkeit fehlt dem Stickstoff naturgemäß. Die Ni-P-Bindung in  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  erscheint daher als fast reine  $\pi$ -Bindung. Damit war es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob eine Verbindung, die über keine Elektronen zur Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen verfügt, sich mit einem Ni(0)-Atom zu einem Komplex zu vereinigen vermag, in dem nur „ $\pi$ -Bindungen“ unter Benutzung der d-Elektronen des Nickels wie des Nichtmetalls auftreten, beispielsweise in der Verdrängung von CO durch andere Gruppen in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Eine solche Substanz würde unter den fünfwertigen Verbindungen des Phosphors, Arsens oder An-

timons zu suchen sein. Dort stehen vier d-Bahnen zur Verfügung, und es sind keine ungepaarten Elektronen vorhanden, die eine  $\sigma$ -Bindung einzugehen vermöchten. Wenn daher eine fünfwertige Verbindung dieser Art in der Lage ist, CO in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu ersetzen, so muß dies fast notwendigerweise ausschließlich auf eine Bindungsbildung zwischen den d-Elektronen des Nickels und des Nichtmetalls zurückgehen.

Bei der Reaktion von Pentaphenyl-antimon mit Nickel-tetracarbonyl (in benzolischer Lösung) färbte sich die Lösung gelb, worauf nach einigen Tagen wieder Entfärbung eintrat und sich ein weißer Festkörper absetzte, der in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich war. Pentaphenyl-antimon löst sich hingegen beispielsweise in Benzol und Cyclohexan. Die Verbindung färbte sich bei 200 °C dunkel, ohne aber bis 230 °C weitere Veränderungen zu zeigen. Demgegenüber liegt der Schmelzpunkt von Pentaphenyl-antimon bei 168–176 °C. Durch konz. Salz- oder Schwefelsäure, ebenso wie Eisessig oder wäßriges Ammoniak, wurde die Substanz zu einem Nickel(II)-salz und Pentaphenyl-antimon zersetzt. Daraus ging hervor, daß Pentaphenyl-antimon in der Additions-Verbindung enthalten gewesen war.

Es scheint daher durchaus möglich, daß eine Ni-Sb-Verbindung mit reinen  $d\pi-d\pi$ -Bindungen vorgelegen hat. Möglicherweise ist die unerwartete Stabilität dieser Substanz bedeutungsvoll.

Flüssige Siloxanyl-ferrocene sieden unter Stickstoff bei über 450 °C. Nach R. L. Schaal<sup>7)</sup> ist die beste bisher

verfügbare Substanz 1.1'-Bis-(5-phenyl-hexamethyl-trisiloxanyl)-ferrocen, das von -40 °C bis 463 °C flüssig ist. Bei 366 °C verliert es unter Stickstoff über 10 Stunden nur 0,4% an Gewicht. Bei 425 °C beträgt der Gewichtsverlust nach 10 Stunden 5,9%.

In den bisher untersuchten Systemen erwiesen sich die Trisiloxane thermisch als ebenso stabil wie die ähnlichen Disiloxane. Siloxanyl-ferrocene hohen Molgewichts lassen sich wegen ihrer Tendenz zur Bildung niedermolekularer Verbindungen mit Brücken zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen nur schwer gewinnen.

Phosphino-borin-Verbindungen weisen nach R. J. Wagner<sup>7)</sup> ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Hitze, Wasser und oxydativem Angriff auf. Die Herstellung linearer Dimethyl-phosphino-borin-Polymerer stellt einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet dar. Die Reaktionstemperatur und die Basenstärke der Endgruppen beeinflussen neben anderen Faktoren die Polymer-Ausbeute sehr erheblich. Cyclische Polymere dieser Art scheinen stabiler zu sein als die entspr. offenkettigen Verbindungen. Von allen bisher dargestellten Phosphino-borin-Verbindungen weist das trimere Dicyclohexyl-phosphino-borin  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$  gegenüber Sauerstoff die größte Beständigkeit auf. In Luft ist es bis zu 484 °C stabil. Vermutlich ist das Phosphor-Atom der Angriffspunkt für den Sauerstoff.

Übersetzt von Dr. B. Seidel, z. Zt. Cambridge (USA)

Eingegangen am 17. September 1959 [A 22]

## Physikalisch-chemische Grundlagen zur Titan-Metallurgie

Von Dr. O. KUBASCHEWSKI

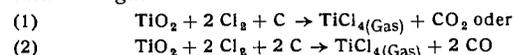
National Physical Laboratory, Teddington/Middlesex (England)

Nach einer Skizzierung der z. Zt. verwendeten technischen Prozesse zur Titan-Gewinnung werden die thermochemischen Daten der Titanhalogenide und des Systems Titan-Sauerstoff gesichtet und neu ausgewertet und mögliche Wege der Titan-Produktion und -Raffination auf Grund dieser Daten diskutiert. Die verfügbaren thermochemischen Daten der Nitrid-, Carbid- und Legierungsbildung werden zusammengestellt, der Mechanismus der elektrolytischen Titan-Gewinnung für Lösungen von  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  in Alkalichlorid-Schmelzen erörtert und kinetische Beobachtungen besprochen.

### Einleitung

Die Titan-Metallurgie verdankt ihren Aufschwung vor allem dem reichlichen Vorkommen der Titan-Mineralien, der relativ geringen Dichte des Metalls und seiner guten Korrosionsbeständigkeit. Die Gewinnung von Titan im technischen Maßstab ist jedoch noch keine zwanzig Jahre alt. Daß es erst so spät in den Interessenkreis der Metallurgen rückte, liegt an seiner hohen Affinität zu den Nichtmetallen, die in Verbindung mit einigen anderen nachteiligen Eigenschaften, der Grund für die hohen Produktionskosten des Metalles ist.

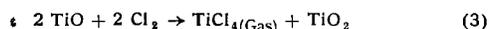
Zur Zeit basiert die Produktion im wesentlichen auf der Überführung von Ilmenit oder Rutil in Titan-tetrachlorid und der nachfolgenden Reduktion mit Magnesium oder Natrium. Die Chlorierung mit Kohlenstoff und Chlorgas nach



verläuft bei erhöhter Temperatur leicht; lediglich die Kondensation und Reinigung bereitet einige Schwierigkeiten<sup>1)</sup>. Wenn Ilmenit als Ausgangsmaterial verwendet wird, muß natürlich auch das entstehende  $\text{FeCl}_3$  abgetrennt werden.

<sup>1)</sup> L. W. Rowe u. W. R. Opie, J. Metals 7, 1189 [1955].

Man kann den Prozeß unterteilen, indem man zunächst Rutil mit einem Überschuß an Petroleumkohle bei 1200 bis 1400 °C reduziert und dann bei 500 °C chloriert<sup>2)</sup>. Titanmonoxyd läßt sich schon bei 300 °C mit 50-proz. Ausbeute nach



in Tetrachlorid überführen und kann in Gegenwart von Kohle bei 500 °C wesentlich schneller chloriert werden als Rutil<sup>3)</sup>.

Die Reduktion von Titan-tetrachlorid mit flüssigem Magnesium im sog. Kroll-Prozeß<sup>4)</sup> oder mit flüssigem Natrium im I.C.I.-Prozeß verläuft, thermochemisch betrachtet, vollständig, macht jedoch in der Praxis einige Schwierigkeiten; sie stellt also eher ein technisches als ein physikalisch-chemisches Problem dar. Der anfallende Titan-Schwamm kann im Lichtbogen zusammenschmolzen und dabei weiter gereinigt werden. Das reinste Metall wird z. Zt. in kleinen Mengen nach dem bekannten van Arkel-Verfahren gewonnen; optimale Arbeitsbedingungen wurden z. B. von Runnals und Pidgeon<sup>5)</sup> ausgearbeitet.

<sup>2)</sup> C. H. Gorski, ebenda 191, 131 [1951].

<sup>3)</sup> A. N. Zelikman u. T. Segarchanu, J. allg. Chem. (russ.) 26, 625 [1956] (Chem. Abstr. 50, 16312 [1956]).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. W. Kroll, Z. Metallkunde 45, 67 [1954].

<sup>5)</sup> O. J. C. Runnals u. L. M. Pidgeon, J. Metals 4, 843 [1952].