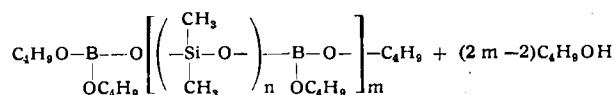
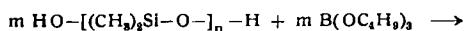
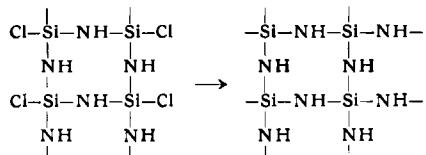


konventionellem Siliconkautschuk nahekommen oder in manchen Fällen sogar übertreffen. Dabei treten nur ein bis zwei Alkoxy-Gruppen in Reaktion:



M. BILLY, Paris: Ammonolyse von Tetrachlorsilan.

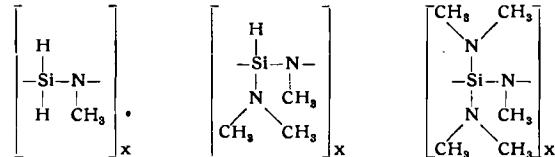
Eine eingehende Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt, daß entgegen älteren Literaturangaben kein $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ oder $\text{Si}(\text{NH})(\text{NH}_2)_3$ auftritt und daß keine Verbindung mit höherem Stickstoffgehalt als $\text{Si}(\text{NH})_2$ gebildet wird. Vielmehr treten als Primärprodukte Bis-trichlorsilyl-amin und Cl-haltige SiNH -Cyclen auf, die im Zuge der weiteren Ammonolyse in räumlich vernetzte Polymere übergehen:



B. J. AYLETT und G. M. BURNETT, Aberdeen: Si-N-Polymer.

Aus Dijodsilan und primären Aminen wird ein lineares Polymeres $[\text{H}_2\text{SiNR}]$ erhalten, welches gegenüber alkalischer Hydrolyse und thermisch erstaunlich beständig ist. Nach 10-stündigem Erhitzen auf 475°C unter Vakuum werden 25 % Silan, 2 % Wasserstoff und 2 % Methan abgespalten.

Durch Pyrolyse oder Photolyse, zum Teil auch durch weitere vorsichtige Aminolyse von Methyl-disilyle-amin $\text{CH}_3(\text{SiH}_3)_2\text{N}$, Bis-dimethyl-aminosilan $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiH}_2$ und Tris-dimethyl-aminosilan $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiH}$ werden ähnliche Polymere erhalten:



Verbindungen dieser Art können bei 100°C mit primären Aminen unter Abspaltung von Dimethylamin, aber unter Beibehaltung der Si-N-Brücken umaminiert werden.

Phosphor

D. D. ELEY, M. R. WILLIS und N. L. PADDOCK, Nottingham und Manchester: Elektrische Leitfähigkeit und Molekülbau von Phosphornitrilchloriden.

Die Halbleitereigenschaften organischer Verbindungen durch π -Elektronen in konjugierten und insbesondere aromatischen Systemen wurden mit solchen von tri- und tetramerem Phosphornitrilchlorid verglichen. Die Bindungsordnung für P-N in $(\text{PNCl}_2)_3$ ist größer als 1; der Mehrfachcharakter der PN-Bindung wird durch spektroskopische Messungen von $(\text{PNCl}_2)_n$ - und $(\text{PNF}_2)_n$ -Ringen gestützt.

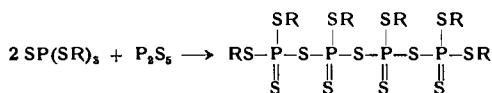
Die Polymerisationswärme der cyclischen Phosphornitrilchloride nimmt zu mit der Ringgröße. Es wird gefolgt, daß die Pyrolysebeständigkeit um so größer ist, je stärker delokalisiert die Bindung ist. Im übrigen scheinen die $(\text{PNX}_2)_n$ -Ringen leicht deformierbare Valenzwinkel vorzuliegen, was durch niedrige Viscositäten und niedrige Temperaturkoeffizienten der Viscosität erkennbar ist.

LUDWIG MAIER und J. R. VAN WAZER, St. Louis: Salze und Ester von Thiophosphaten.

Durch Abschrecken von Schmelzen aus $\text{Na}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ werden röntgenamorphe Gläser erhalten, wenn das $\text{Na}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ -Molverhältnis 0 bis 3,5 beträgt. Von den Lösungen dieser Gläser in eisgekühlten 10-proz. Natriumsulfid-Lösungen wurden Kernresonanzspektren aufgenommen, aus denen eine Umlagerung in der Schmelze hervorgeht. Ähnliche Umlagerungen wurden, ebenfalls kernresonanzspektroskopisch, auch in den Lösungen von Phosphortetasulfid in Trialkyl- oder Triaryltetrathio-orthophosphaten festgestellt.

Die möglichen Baueinheiten Ortho-Gruppierung, Mittel-, Verzweigungs- und Endgruppe liegen in metastabilem Gleichgewicht sofort nach dem Auflösen schon bei Zimmertemperatur vor; stabile Gleichgewichte werden nach 50 h bei $155-175^\circ\text{C}$ erhalten, wo-

bei die Zahl der Endgruppen geringer ist, als die Verteilung auf Grund des Molverhältnisses $\text{SP}(\text{SR})_3/\text{P}_2\text{S}_5$ erwarten ließe, z. B.



Längeres Erhitzen auf 175°C oder kurzzeitiges Erhitzen auf höhere Temperaturen führt zu Autoredoxreaktion, und zwar bei Arylestern leichter als bei Alkylestern. Hierbei werden S-S-Bindungen, Phosphor in Dreifachbindung und P-freie organische Schwefel-Verbundungen gebildet.

J. PELLON, Stamford, Conn. (USA): Phosphin- und Phosphinoxyd-Polymer.

Zur Ermittlung des Einflusses von Phosphor-Atomen auf die Eigenschaften organischer Polymerer wie Polyester, Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyamide wurden in die Hauptkette bifunktionelle Phosphin-, Phosphinoxyde- und Phosphinsulfid-Gruppen in Form von $\text{PR}[(\text{CH}_2)_n\text{X}]_2$, $\text{OPR}[(\text{CH}_2)_n\text{X}]_2$, $\text{SPR}[(\text{CH}_2)_n\text{X}]_2$ eingebaut ($n = 2, 3$; $\text{X} = \text{COOH}, \text{NH}_2, \text{CN}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{n-C}_8\text{H}_{17}, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_3$). An den Polymeren wurden Viscosität, Löslichkeit, Thermostabilität, Erweichungspunkt, Transformationspunkt (im Falle glasartiger Produkte), Dichte und mechanische Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigten sich im allgemeinen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den P-freien Polymeren; die Thermostabilität nimmt mit steigendem P-Gehalt ab, die Löslichkeit hingegen nimmt zu, sogar gegenüber Wasser, da offenbar am P-Atom Hydrat-Bildung vorliegt.

P. R. BLOOMFIELD, London: Polymere auf Basis von P-C-Bindungen.

P-C-Polymeren lassen sich nach Art einer Würz-Kondensation aus organischen Dihalogeniden, Phosphordihalogeniden und Lithium in Tetrahydrofuran herstellen. Als Brücken zwischen PR- oder OPR-Gruppen dienen Methylen, Äthylen und Phenylen, wobei den Phenylen-Derivaten die relativ höchste Thermostabilität zukommt; hingegen erwies es sich weniger bedeutend, ob der Phosphor als Phosphin- oder Phosphinoxyd-Gruppe vorliegt. Weniger stabil sind Halogenmethyl-Gruppen in der Seitenkette, selbst wenn Phenylen-Brücken die Hauptkette bilden. Auch im Falle von Halogenphenylen- oder Fluoralkylen-Gruppen als Brücken sind die Thermostabilitäten (ausgedrückt als Gewichtsverlust beim Erhitzen an der Luft) schlechter als bei Phenyl in der Seite und Phenylen als Brücke; solche Derivate halten an der Luft bis 300°C stand. Beim Erhitzen im Vakuum werden bei 350°C Benzol abgespalten und harzige Rückstände gebildet.

Zur Vernetzung der Polymeren können Schwermetallhalogenide verwendet werden (Komplexbildung), wobei sich NiCl_2 für Phosphin-, COCl_2 für Phosphinoxyd-Gruppen bewährt.

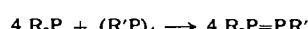
A. B. BURG, Los Angeles: P- und B-haltige Polymere.

Das Ausmaß des π -Bindungscharakters im Ring von P-N-Cyclen ist abhängig vom Substituenten am Phosphor; es nimmt in folgender Reihe zu:



Als Umsetzungsprodukt von trimarem Phosphornitrilchlorid mit Silbertrifluoracetat entsteht durch teilweisen Ersatz von Chlor ein Polymeres der Zusammensetzung $[(\text{P}(\text{Cl})\text{N})_2-\text{O}]_x$.

Durch Alkoholyse von P-P-Cyclen wie $(\text{CH}_3\text{P})_5$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4$, $(\text{CF}_3\text{P})_n$ ($n = 4$ und 5) sind neue Phosphine darstellbar; analog führt eine Phosphinolyse zu neuen Diphosphinen:



Ein Vergleich von olefin-analogen $\text{X}_2\text{B} \rightarrow \text{NY}_2$ und $\text{X}_2\text{B} \rightarrow \text{PY}_2$ -Derivaten zeigt, daß Linearpolymeren nur durch Anlagerung von Trimethylamin erhältlich sind und daß selbst dann bei 250°C die übliche Cyclisierung erfolgt. Die P-B-Bindung, besonders mit Cl als P-Substituent, ist in solchen Systemen stets schwächer als die N-B-Bindung.

Metalle

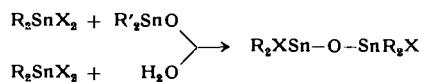
C. C. ADDISON und A. WALKER, Nottingham (England): Polymere Berylliumnitrate.

Durch Umsetzung von Berylliumchlorid mit Distickstofftetroxyd in Essigester wird ein Produkt erhalten, welches beim Erwärmen auf $50-100^\circ\text{C}$ addiertes N_2O_4 abgibt und in wasserfreies, nicht-flüchtiges Berylliumnitrat $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ übergeht. Bei weiterem Erhitzen auf 125°C gibt dieses unter Abspaltung von Stickoxyden ein weißes, leicht flüchtiges, polymeres Nitrat der Zusammensetzung und Molekülgröße $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$, welches dem basischen

Berylliumacetat analog ist und eine symmetrische Struktur besitzt, in der Nitrat-Gruppen als komplexe Brücken zwischen Metallatomen auftreten. Bei vorsichtigem, weiterem Erhitzen wird $\text{Be}_3\text{O}_5(\text{NO}_3)_6$ gebildet.

D. L. ALLESTON, A. G. DAVIES und B. N. FIGGIS, London: Herstellung, Struktur und Eigenschaften polymerer Dialkyl-zinnoxyde.

Die durch Totalhydrolyse von Dialkyl-zinnoxyden gewonnenen Dialkyl-zinnoxyde sind hochpolymere, hochschmelzende und unlösliche amorphe Festkörper, welche sich jedoch in Dialkyl-zinnoxyden unter Bildung von definierten Alkyl-zinnoxyhalogeniden lösen. Diese sind auch durch Partialhydrolyse von Dialkyl-zinnoxyden erhältlich (hierbei entsteht kein Tetraalkyl-dichlor-distannan):

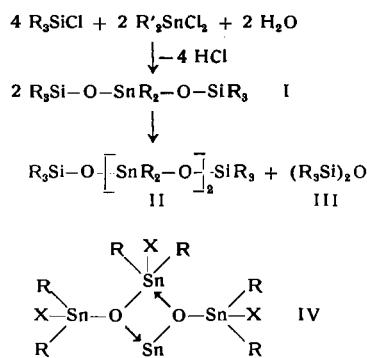


(R = Äthyl, Butyl, Phenyl, X = Halogen, Pseudohalogen, OAc)

Die Organo-zinnoxyhalogenide besitzen nicht die Struktur eines linearen Distannoxyans, sondern sind Anlagerungskomplexe $[\text{R}'_2\text{SnO}]_3 \cdot 3 \text{R}_2\text{SnX}_2$ von Cyclotristannoxyanen und Dialkyl-zinnoxyhalogeniden. Der Strukturbeweis wurde dadurch geführt, daß die Kernresonanz (^{119}Sn) zwei Bindungsarten für Zinn anzeigt, mit Dipyridyl aus dem Oxyhalogenid das R_2SnX_2 als Dipyridyl-Komplex ausgefällt werden kann, das Trimeres auch als 1:1 Addukt $[\text{R}'_2\text{SnO}]_3 \cdot \text{R}_2\text{SnX}_2$ zugänglich ist und das reine Trimere $[\text{R}'_2\text{SnO}]_3$ durch Auflösen von Dibutylzinnoxyd in siedendem Toluol, welches eine Spur Dibutylzinndichlorid enthält, als löslicher, kristalliner Festkörper gewonnen werden kann, der bis zu 3 Mol R_2SnX_2 anzugelagern vermag.

R. OKAWARA, Osaka (Japan): Die Struktur symmetrischer Tetraalkyldistannoxyane.

Distannoxyane $\text{R}_2\text{XSn}-\text{O}-\text{SnXR}_2$ (X = Hal, Si(CH₃)₃) sind im festen Zustand und in Lösung (Benzol, Cyclohexan) dimer; bei fortlaufender Verdünnung tritt über den Zerfall in Monomere Zersetzung ein. Die durch Dimerisierung stabilisierte Distannoxyan-Konfiguration IV wird ganz allgemein angestrebt; so zersetzen sich die primären Cohydrolyseprodukte (I) von Dialkyl-zinndichloriden mit Trimethylchlorsilan und gehen schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan (III) in II über:



Verbindungen vom Typ II besitzen die Konfiguration IV, wo bei nach Röntgenstrukturanalyse die vier Sn-Atome in einer Ebene und ein O-Atom darüber, das andere darunter liegen.

Trialkylstannoxy-Verbindungen, z.B. $\text{R}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{SiR}_3$, sind dagegen monomer.

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: Hochpolymere Koordinationsverbindungen von Übergangselementen.

Komplexe Kationen von Übergangselementen, z.B. vom Typ $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, werden durch Abspaltung von Liganden koordinativ ungesättigt und gehen dann in Polymere über, in denen der Ligand als Brücke zwischen Metallatomen fungiert. Es entstehen zweikernige Dimere und lineare oder vernetzte Polymere. Die Abspaltung von Liganden erfolgt umso leichter, je geringer die Acidität von HX ist.

Untersucht wurden Komplexe mit Cr, Co, Ti, Th, U, V als Zentralatom und mit NH_3 , NH_2 , H_2O , OH, OR, SCN usw. als Liganden (für sich oder nebeneinander) im Kation. Die Liganden sind weiteren Reaktionen zugänglich, in denen der polymere Charakter des Ausgangsmaterials im wesentlichen erhalten bleibt.

J. C. BAILAR, Urbana, Ill., USA: Koordinationspolymere.

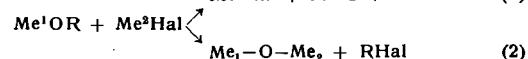
Die Thermostabilität von organischen Polymeren, welche Metallatome in komplexer Bindung enthalten, ist umso größer, je geringer die Polarität der Bindung des Metalls zu seinem Liganden ist. Bei zweiwertigen Metallen nimmt die Stabilität in Richtung Cu < Ni < Zn zu, für dreiwertige gilt Fe < Al.

Zur Herstellung kann von einer (thermischen) Polymerisation niedermolekularer Komplexe ausgegangen werden (Acetylacetonate, Phthalocyanine, Derivate der Pyromellitsäure usw.), oder es können mehrfunktionelle Liganden an ihrer zweiten Funktion mit organischen Reaktanten umgesetzt werden. Plastische oder elastische Kunststoffe sind bisher nicht erhalten worden, doch eignen sich einige der Produkte als Ionenaustauscher.

Verschiedenes

W. GERRARD, London: Gemischte Polyanhydride aus Alkoxyden und Halogeniden.

Zur weiteren Bearbeitung der Frage nach Faktoren, welche die Umsetzung von Alkoxyden mit Halogeniden zu Austauschreaktionen (1) oder Kondensationen (2) lenken, wurden Systeme der Elemente S, P, Si, B, Ti, Sn untersucht.



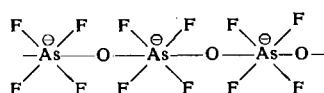
Austauschreaktionen geben $(\text{RO})_3\text{P} + \text{BCl}_3$, $(\text{RO})_3\text{P} + \text{Si-Cl}$, $\text{RO}-\text{Si-Cl} + \text{BCl}_3$, $\text{RO}-\text{Ti-Cl} + \text{BCl}_3$, während Kondensationen von $\text{RO}-\text{Si-Cl} + \text{BCl}_3$ eingegangen werden, wenn R = s-Butoxy, ferner von $(\text{RO})_3\text{PO} + \text{Si-Cl}$, oder Si-Cl . Die B-Cl-Bindung reagiert auch in B-Trichlorborazolen analog und gibt bis 400 °C beständige Polymere der Zusammensetzung $[(\text{BNR})_3\text{OPO}_3]_x$.

T. E. HOPKINS, R. A. PASTERNAK und E. S. GOULD, Menlo Park, Calif. (USA): Struktur und Eigenschaften von Arsen-sulfid-Jod-Gläsern.

Beim Schmelzen eines Gemisches von As_2S_3 und J₂ tritt Verbindungsbildung ein, wie aus dem Verschwinden der Jod-Farbe und aus dem sehr geringen J₂-Dampfdruck hervorgeht. Nach Pulverdiagrammen sind diese Gläser von 25–46 Mol-% J₂ ohne kristalline Anteile, während bei etwa 55 Mol-% Linien kristallinen Jods auftreten. Die Konfiguration des As_2S_3 -Glases selbst ähnelt der kristallinen Orpiment-Struktur mit nahezu tetraedrischen Valenzwinkeln. Beim Zusatz von Jod ändert sich strukturell nur wenig; es kommt allmählich zu einem Ersatz von As-S- durch As-J-Bindungen.

L. KOLDITZ, Jena: Fluorhaltige polymere Koordinationsverbindungen.

Polymerne mit Hauptvalenzen in der Kette werden z.B. durch thermischen Abbau von $\text{K}[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]$ erhalten, wobei sich um 140 °C Ketten, um 240 °C Ringe bilden:



Im Gegensatz zu den kettenförmigen Verbindungen geben die Ringe $(\text{KAsF}_4\text{O})_n$ mit Nitron kristalline Fällungen.

Das ähnliche $\text{KZrF}_5(\text{H}_2\text{O})$ geht bei etwa 80 °C in Polymere mit Nebenvalenzen in der Kette über:



Neben diesen Grundtypen treten auch Verbindungen auf, die sowohl Haupt- wie Nebenvalenzen zur Kettenbildung verwenden.

[VB 526]