

Cellulosemolekül unmittelbar in das Plasma entlassen wird. In diesem Fall würden sich die langen glucosidischen Ketten zu Einmolekülkristallen zusammenfalten (*Bittiger und Husemann*), die nachträglich kaum mehr zu Fibrillen verbunden und zu dem hochgeordneten Gewebe der Sekundärwand verarbeitet werden könnten. Ferner legten eine einfache Rechnung sowie Abbaubersuche an Cellulosen (*Rånby*) die Vermutung nahe, daß die alte kristallographische Micelle von *Hengstenberg und Mark* (ca. $50 \times 100 \times 600 \text{ \AA}^3$) ein gefaltetes Einzelmolekül ist, und daß die Fibrillen lineare Aneinanderreihungen gefalteter Moleküle sind.

In Anlehnung an elektronenmikroskopische Beobachtungen von *Mühlethaler* und *Ledbetter* wird für die Cellulosesynthese ein Mechanismus vorgeschlagen, der die drei Teilprozesse 1) Synthese, 2) Bildung der Fibrillen (Spinnprozeß) und 3) Abbauung der Fibrillen in gekreuzten Schichten (Webprozeß) zusammenfaßt:

Die Matrize befindet sich (gestreckt oder schraubenförmig) in einem röhren- oder schlauchförmigen Gebilde. Die Verkettung der Glucose-Einheiten beginnt von einem Ende her derart, daß das entstehende und sich fortlaufend zusammenfaltende Kettenmolekül nach seiner Vollendung als „Faltungspaket“ das andere Ende des Rohres erreicht. Dort schieben sich die Faltungsschläufen in diejenigen des dort vorhandenen Fibrillenendes, so daß eine feste Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken entsteht. Die Lagen paralleler Fibrillen werden dadurch erzeugt, daß ein System derartiger Syntheseröhren, geführt von der Plasmapräzung, an der Zellwand entlanggleitet.

Faktionierung hochmolekularer Stoffe an Silicagelen mit definierter Hohlraumstruktur

H. W. Kohlschütter, Darmstadt

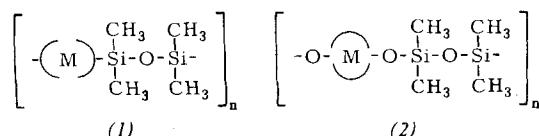
Im Rahmen systematischer Untersuchungen über die Gerüstsubstanz, das Hohlräumsystem, die Oberfläche und die natürliche Kornbildung von Silicagel wurden an Silicagelsäulen hochmolekulare, in Chloroform gelöste Polystyrolpräparate fraktioniert und Polystyrol/Paraffin-Gemische getrennt. Diese Trennungen beruhen auf einer Verteilung der gelösten Stoffe zwischen der beweglichen Phase des Lösungsmittels, die um die Silicagelkörner fließt, und der quasi-stationären Phase des Lösungsmittels, die sich in den groben Poren der Silicagelkörner befindet. Der Zusammenhang zwischen der Verteilung der gelösten Stoffe und dem Trenneffekt der Säule kann an Hand einer einfachen Gleichung diskutiert werden. Die Chromatogramme wurden durch Molekulargewichtsbestimmungen ausgewertet. Den Komponenten mit dem höchsten Molekulargewicht entsprach das kleinste, den Komponenten mit dem niedrigsten Molekulargewicht das größte Retentionsvolumen. Die Trennwirkung der Säulen nahm zu, wenn Silicagelpräparate mit einem größeren spezifischen Porenvolumen eingesetzt wurden.

Mit denselben Silicagelpräparaten wurden in wäßrigen Lösungen anorganische Kolloide und Salze getrennt. Es wurden analoge Beziehungen zwischen Teilchengewicht und Retentionsvolumen, sowie zwischen speischem Porenvolumen des Silicagels und der Trennwirkung der Silicagelsäule gefunden.

Polychelat-Siloxane

A. Hofer †, H. Kuckertz und M. Sander, Frankfurt/Main

Polymethylsiloxane der Typen (1) und (2), die Metallchelatgruppen enthalten, wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Der Typ (1) wurde vornehmlich mit $\text{M} = \text{Be}$ oder Al



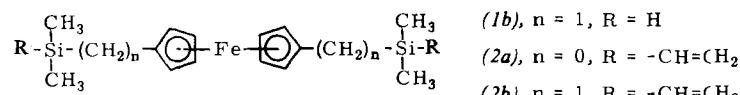
und mit β -Diketonen (Acetylacetone) als Chelatbildnern aufgebaut. Die berylliumhaltigen Verbindungen erreichen eine Viscositätszahl von 0,4, sind bei Raumtemperatur fest und haben zwischen 60 und 200°C einen breiten Plastizitätsbereich. Oberhalb 170°C tritt Zersetzung ein, wobei als Pyrolysegas hauptsächlich Methan auftritt. Der Typ (2) konnte nur mit Titanelaten (8-Hydroxychinolin) erhalten werden. Diese Polymeren sind bis 100°C meist spröde. Oberhalb 200°C treten Umlagerungsreaktionen von $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ -Bindungen zu $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ - und $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -Bindungen auf.

Über Herstellung und Polyadditionsreaktionen von Ferrocen-Derivaten mit zwei $\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen

G. Greber und M. L. Hallensleben, Freiburg/Brsg.

Durch Reduktion von 1.1'-Bis-(dimethyläthoxysilyl)-ferrocen und 1.1'-Bis-(dimethyl-n-butoxysilylmethyl)-ferrocen mit LiAlH_4 werden in sehr guten Ausbeuten 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilyl)-ferrocen (1a) und 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilylmethyl)-ferrocen (1b) erhalten.

(1a), $n = 0$, $\text{R} = \text{H}$



Diese addieren sich in Gegenwart von H_2PtCl_6 als Katalysator an Acetylen unter Bildung von 1.1'-Bis-(dimethylvinylsilyl)-ferrocen (2a) bzw. 1.1'-Bis-(dimethylvinylsilylmethyl)-ferrocen (2b).

Die Polyaddition von (1a) mit (2a) und (1b) mit (2b) sowie von (1a) oder (1b) mit anderen siliciumorganischen Verbindungen, die zwei Alkenyl-Si-Endgruppen enthalten, oder auch von (2a) oder (2b) mit anderen siliciumorganischen Verbindungen, die zwei $\text{H}-\text{Si}$ -Endgruppen tragen, ergibt thermostabile Polymere, die Ferrocenylenreste in der Hauptkette enthalten. Je nach dem Verhältnis der beiden Reaktionspartner tragen die Endprodukte zwei $\text{H}-\text{Si}$ - oder zwei Alkenyl-Si-Endgruppen. – Polyaddukte aus (1a) und (2a) zeigen nach 6 Std. bei 300°C nur etwa 0,1 % Gewichtsverlust, während der Gewichtsverlust bei Polyaddukten aus (1b) und (2b) unter gleichen Bedingungen etwa 5 % beträgt. Ein Polyaddukt aus (2a) und 1.4-Bis-(dimethylhydrosilyl)-benzol verliert nach 6 Std. bei 300°C , 2 Std. bei 350°C und weiteren 2 Std. bei 400°C nur 1,5 % seines Gewichtes. Diese Werte gelten für Normaldruck in Gegenwart von Luftsauerstoff.

Polymere Reaktionsprodukte aus Cyaniden mit aktiver Methylengruppe und Formaldehyd

W. Funke, Stuttgart

Bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Formaldehyd in Methanol bei Gegenwart von Natriummethoxyd als Katalysator entstehen, je nach den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen, flüssige oder kristalline polymere Produkte relativ niedrigen Molekulargewichtes. Bei Verwendung von Xylyldicyanid erhält man unlösliche Polymere.

Durch Versuche mit niedermolekularen Modellsubstanzen auf der Basis von Benzylcyanid wurde nachgewiesen, daß die Kondensationsreaktion unter den gewählten Bedingungen zunächst α -Cyanstyrol ergibt und daß es wesentlich von den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner und der Reaktionstemperatur abhängt, ob daraus mit Benzylcyanid in einer Michael-Addition 2,4-Diphenylglutarsäuredinitril entsteht, oder ob eine anionische Polymerisation stattfindet, bei der dann infolge frühzeitigen Kettenabbruchs niedermolekulares Poly- α -cyanstyrol gebildet wird. Die erhaltenen Polymeren besitzen Methoxy- und teilweise Hydroxymethyl-Endgruppen. Außerdem wird ein Teil der endständigen Nitrilgruppen in Imidoestergruppen umgewandelt.