

sind neuartige, schwach basische Austauscher mit sehr guter chemischer und mechanischer Stabilität, die mit Schwermetallionen Komplexe bilden und sich gut für die säulenchromatographische Trennung schwach saurer Aminosäuren eignen.

[\*] Dr. P. Gergs und Prof. Dr. G. Manecke  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

[1] G. Manecke u. H. Heller, *Makromolekulare Chem.* 55, 51 (1962); G. Manecke u. A. Grohmann, *ibid.* 82, 146 (1965); G. Manecke, P. Gergs u. H. P. Aurich, unveröffentlicht.

[2] G. Manecke, P. Gergs u. H. P. Aurich, *Chem. Ber.* 99, 2444 (1966).

## Über instabile Carboniumionen

Von R. Gleiter [\*]

Beim Phenylkation und den am Brückenkopf positiv geladenen bicyclischen Kohlenwasserstoffen ist eine Stabilisierung der Ladung durch Wechselwirkung mit Nachbargruppen kaum möglich.

Hier soll die Möglichkeit einer  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung<sup>[1]</sup> als Stabilisierung für die oben erwähnten Ionen diskutiert werden. Bei dieser Art von Wechselwirkung sind zwei  $\pi$ -Orbitale über eine  $\sigma$ -Bindung miteinander gekoppelt. Wenn die beiden  $\pi$ -Orbitale nur zwei Elektronen zur Bindung beitragen, wird das System stabilisiert.

Es wurde bei der Rechnung angenommen, daß das Ion einen Singulett-Grundzustand und die gleiche geometrische Struktur wie der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff hat. Als Maß der Stabilisierung wurde die Energie berechnet, die notwendig ist, um ein Hydridion aus dem Kohlenwasserstoff zu entfernen. In Gegenwart von Heteroatomen wirkt der induktive Effekt destabilisierend.

**Ergebnisse:** Beim Phenylkation wirken Heteroatome wie N in *ortho*-Stellung destabilisierend, in *meta*-Stellung dagegen stabilisierend (ca. 0.1 eV). Vinyl- und Cyclopropylreste wirken in *ortho*- und in *meta*-Stellung stabilisierend (ca. 0.1 eV). Von den drei möglichen Pyridylkationen zeigt nur das 4-Pyridylkation eine Stabilisierung (0.25 eV). Bei den Bicyclen sind Verbindungen mit Chinuclidinstruktur stabilisiert, während Moleküle, die sich vom 1-Azanorbornan ableiten, destabilisiert sind.

[\*] Dr. R. Gleiter  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel (Schweiz), Klingelbergstraße 80

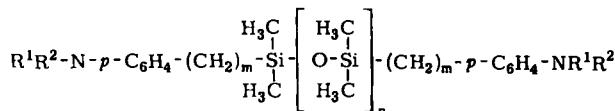
[1] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1499 (1968).

## Über Herstellung und Polykondensationsreaktionen siloxanhaltiger aromatischer Diamine

Von G. Greber (Vortr.) und D. Lohmann [\*]

Durch Kondensation permethylierter  $\alpha,\omega$ -Dichlorpolysiloxane mit 4-[*N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino]phenyl-magnesiumumbromid oder -lithium sowie durch Addition entsprechender Siloxane mit H statt Cl an *N*-Trimethylsilyl-4-allylanilin oder 4-Allyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)anilin synthetisierten wir siloxanmodifizierte *N*-silylierte aromatische Diamine (1), (2) bzw. (3), die durch Hydrolyse oder Alkoholyse in die freien Diamine (4) übergeführt wurden.

Die Polykondensation der vollsilylierten Diamine (1) und (3) mit Dicarbonsäurechloriden führt unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan zu interessanten, an den Amidgruppen silylierten Polyamiden, die in Benzol und Tetrahydrofuran löslich sind. Nach hydrolytischer Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen entstehen daraus siloxanmodifizierte, hochschmelzende Polyamide, die nur in den typischen Polyamidlösungsmitteln löslich und bis etwa 400 °C beständig sind.



- (1),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $m = 0$ ,  $n = 1 - 3$   
 (2),  $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}^-$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $m = 3$ ,  $n = 1 - 3$   
 (3),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $m = 3$ ,  $n = 1 - 3$   
 (4),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $m = 0$  oder  $3$ ,  $n = 1 - 3$

Überraschenderweise polykondensieren die vollsilylierten Diamine (1) und (3) auch mit Pyromellitsäuredianhydrid zu löslichen und schmelzbaren Polyimiden mit Zersetzungspunkten zwischen 430 und 500 °C. Da hierbei nicht wie bei den üblichen Verfahren Wasser, sondern Hexamethyldisiloxan abgespalten wird, kann kein hydrolytischer Abbau der Polyamidsäuremoleküle eintreten.

Siloxanmodifizierte Polyimide mit vergleichbaren Eigenschaften sind auch durch Polykondensation herkömmlicher aromatischer Diamine mit siloxanhaltigen Dianhydriden zugänglich. Dianhydride dieser Art bilden sich bei der Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -Bis(4-trimethylsiloxyphenyl)siloxanen mit Trimellitsäure-1,2-anhydrid-4-chlorid unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan.

Lösliche und schmelzbare polymere Schiffsche Basen, die bis gegen 500 °C beständig sind, erhielten wir durch Polykondensation sowohl der freien Amine (4) als auch der tetrasilylierten Diamine (1) und (3) mit Terephthalodialdehyd.

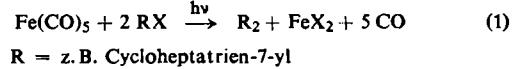
Die angegebenen Thermostabilitätswerte wurden in Gegenwart von Luftsauerstoff durch thermogravimetrische Analyse bestimmt.

[\*] Doz. Dr. G. Greber und Dr. D. Lohmann  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

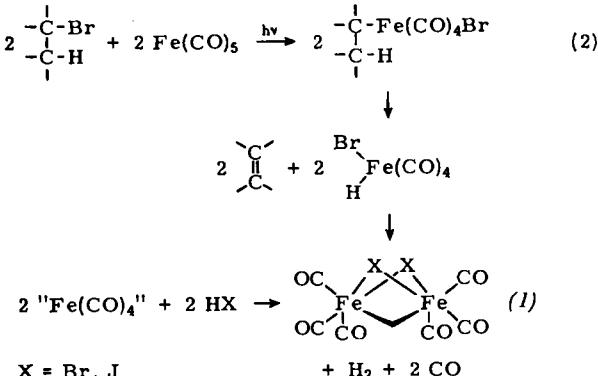
## Photochemische und thermische Reaktionen von Carbonyleisen-Verbindungen mit Halogen-alkanen und -alkenen

Von E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels (Vortr.) und J. C. Hogan [\*]

Organische Halogenverbindungen ohne leicht abstrahierbaren  $\beta$ -Wasserstoff können photochemisch mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Enthalogenierung [Gl. (1)] dimerisiert werden.



Alkylhalogenide mit  $\beta$ -ständigem Wasserstoff, z. B. tert.-Butylbromid, reagieren gemäß Gl. (2).



Die neuartigen zweikernigen Di- $\mu$ -halogeno-bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen (3) entstehen auch aus „ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ “ [aus der Photolyse von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ] und Halogenwasserstoff.