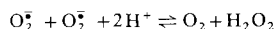


Außer einer Dismutase-Reaktion<sup>[5]</sup>, der Disproportionierung



konnte keine biochemische Reaktion dieses Metalloproteins nachgewiesen werden.

[1] U. Weser, E. Bunnenberg, R. Cammack, C. Djerassi, L. Flohé, G. Thomas u. W. Voelter, *Biochim. Biophys. Acta* **243**, 203 (1971).

[2] R. C. Carrico u. H. F. Deutsch, *J. Biol. Chem.* **245**, 723 (1970).

[3] J. Bannister, W. Bannister u. E. Wood, *Europ. J. Biochem.* **18**, 178 (1971).

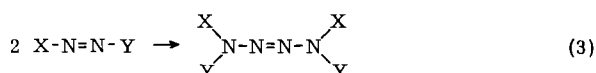
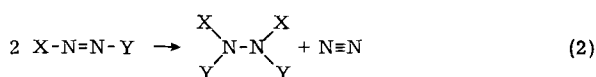
[4] G. Rotilio, A. F. Agrò, L. Calabrese, F. Bossa, P. Guerrieri u. B. Mondovi, *Biochemistry* **10**, 616 (1971).

[5] J. M. McCord u. I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **244**, 6049 (1969).

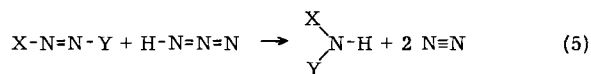
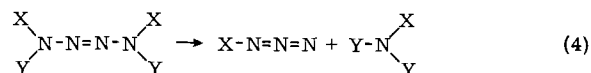
## Zur thermischen Zersetzung von Azosilanen

Von Nils Wiberg (Vortr.) und Wilfried Uhlenbrock<sup>[\*]</sup>

Die Thermolyse von Azoverbindungen  $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$  kann unter Verbindungszersfall [Gl. (1)], Verbindungsdisproportionierung [Gl. (2)] und – wie von uns darüber hinaus gefunden wurde – Verbindungsdimersierung [Gl. (3)] stattfinden:



Während Azoalkane ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Alkyl}$ ) unter „Zerfall“ und „Disproportionierung“ thermolysieren<sup>[1,2]</sup>, zersetzen sich Azosilane ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Silyl}$ ) unter „Disproportionierung“ und „Dimerisierung“. Produkte der Thermolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  bzw. dessen Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$  sind demgemäß  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$  (radikalische Bildung) sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$  (nichtradikalische Bildung)<sup>[3]</sup>. Da silylierte Tetrazene, wie wir fanden, nach Gl. (4) zerfallen können und Stickstoffwasserstoffsäure mit Azosilanen gemäß Gl. (5) abreagiert, findet man unter „be-



sonderen“ Reaktionsbedingungen als Endprodukte einer Dimerisierungsreaktion auch Azide, Amine sowie Stickstoff. So entsteht aus einem Gemisch von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  und  $\text{LiMe}$  (intermediäre Bildung von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{Li}$ )  $\text{LiN}_3$  und  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

[\*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dr. W. Uhlenbrock  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

im Molverhältnis 1:1, aus einem Gemisch von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  und Salzsäure (intermediäre Bildung von  $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ ) u. a.  $\text{NH}_3$  und Stickstoff im Molverhältnis 1:1.

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. 10/2. Thieme-Verlag, Stuttgart 1967, S. 790.

[2] T. Tsuji u. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1992 (1971).

[3] Vgl. hierzu auch N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83**, 379 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 374 (1971).

## Vernetzung von Polyäthylen in Gegenwart von Zusatzstoffen

Von Rudolf Wiedenmann (Vortr.) und Helmut Markert<sup>[\*]</sup>

Für die Vernetzung von Polyäthylen geeignet erscheinende Peroxide wurden in Paraffinkohlenwasserstoffen (Modellsubstanzen für PE) bei 150–180°C zersetzt und die Gasentwicklung sowie die Zusammensetzung der Reaktionsgase in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration und der Zersetzungstemperatur untersucht. Bei Dicumylperoxid (Di-Cup) und 1,3-Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol (m-P 14) wurden dazu auch die übrigen Zerfallsprodukte bestimmt und die Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien nicht wie üblich durch Rückbestimmung der Peroxid-Konzentration, sondern über die Messung der Gasvolumina ermittelt.

Als gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht bei Di-Cup und m-P 14, abgesehen von Spuren anderer Gase, ausschließlich Methan. Das Reaktionsgas von m-P 14 enthält zusätzlich noch die leicht flüchtigen Spaltprodukte Aceton und tert.-Butanol. Die Bildung von Methan kann erheblich reduziert werden, wenn man durch Zusatzstoffe, wie ausgewählte Polymethine oder spezielle Aromaten, die zur Methanbildung führenden, in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur als sekundäre Peroxid-Spaltprodukte gebildeten Methylradikale abfängt. Der Einfluß dieser Zusätze auf den Zerfallsmechanismus der Peroxide und auf den Vernetzungsgrad vernetzter Folien wurde untersucht.

[\*] Dr. R. Wiedenmann und Dr. H. Markert  
Siemens AG, Forschungslaboratorien  
852 Erlangen 2, Postfach 325

## Polymere aus Bernsteinsäuredinitril

Von Dieter Wöhrle<sup>[\*]</sup>

Wir untersuchten die katalytische Umsetzung von Bernsteinsäuredinitril (1) zu Polymeren, die in jedem Fall  $(-\text{C}=\text{N}-)$ -Bindungen enthalten. Bei der kationischen

Polymerisation wurde (1) z. B. mit Metallhalogeniden wie  $\text{ZnCl}_2$  bei 180–300°C zur Reaktion geführt. Man erhielt dunkle Polymere der vernetzten Struktur (2). Die Untersuchung der Halbleitereigenschaften ergab spezifische elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma_{300\text{K}} \leq 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Zur anionischen Polymerisation konnte (1) in Lösung, z. B. in Methanol bei Gegenwart von  $\text{NaOCH}_3$ , umgesetzt werden [Polymere der Struktur (3)]. Die Leitfähigkeiten liegen bei  $\sigma_{300\text{K}} \leq 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Substanzpolymerisation von (1) bei Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat führt hingegen zu Polymeren der

[\*] Dr. D. Wöhrle  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63–67