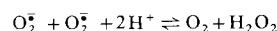


Außer einer Dismutase-Reaktion^[5], der Disproportionierung



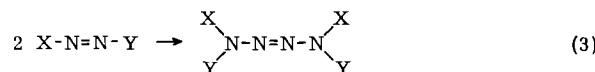
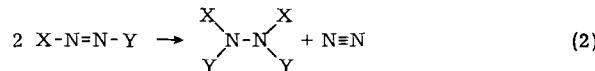
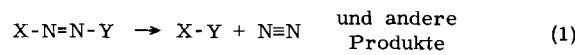
konnte keine biochemische Reaktion dieses Metalloproteins nachgewiesen werden.

- [1] U. Weser, E. Bunnernberg, 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

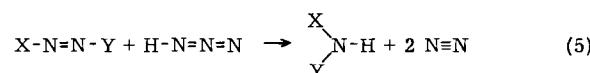
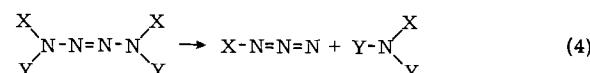
Von Nils Wiberg (Vortr.) und Wilfried Uhlenbrock^[1]

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



Während *Azoalkane* ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}$, Alkyl) unter „Zerfall“ und „Disproportionierung“ thermolysieren^[1, 2], zersetzen sich *Azosilane* ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}$, 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)^[3]. 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 LiMe (intermediäre Bildung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{Li}$) 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. 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^[4]

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

Polymeres aus Bernsteinsäuredinitril

Von Dieter Wöhrle^[5]

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 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 $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur anionischen Polymerisation konnte (1) in Lösung, z. B. in Methanol bei Gegenwart von NaOCH_3 , umgesetzt werden [Polymere der Struktur (3)]. Die Leitfähigkeiten liegen bei $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 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