

Chemie an starren Grenzflächen, 9 [1]

Eigenschaften und Verhalten Oniumgruppen-modifizierter Aerosile Einige Beispiele interpartikulärer Reaktionen

Chemistry on Rigid Interfaces, 9 [1]

Properties and Behaviour of Onium Group Modified Aerosils

Some Examples of Interparticular Reactions

L. Horner^{a,*} und W. Roth^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Postfach 3980, D-6500 Mainz

^b Dr. Karl Thomae GmbH, Abt. Biochemie, Postfach 1755, 7950 Biberach/Riß

Adolf Steinhöfer zum 80. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 83–90 (1989); eingegangen am 10. August 1987/29. April 1988

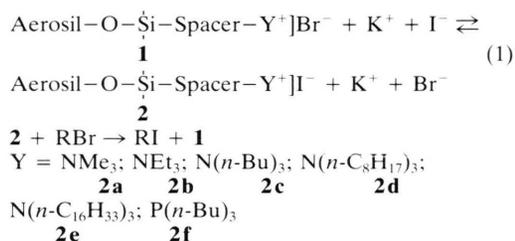
Migration of Aerosils, Onium Groups, Interparticular "cross-linking"

Aerosils with covalently linked onium group **2a–f** catalyze the exchange of halogens (Finkelstein-Reaktion) and migrate in an electric field depending on the nature of the end groups and the kind of the suspension medium.

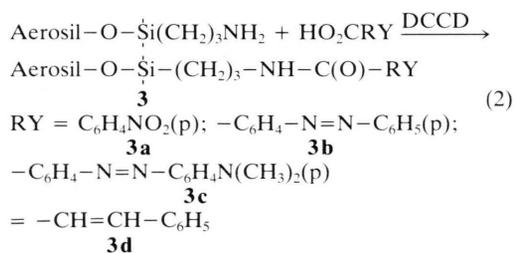
Electroactive groups covalently linked with aerosil are electroreduced on mercury and lead cathodes. The possibility of an interparticular cross linking is demonstrated.

„Aerosil“, gewonnen durch Hochtemperaturhydrolyse von Siliciumtetrachlorid, ist porenfrei und quillt nicht. Die Oberflächengröße ist variierbar (Aerosil-200 hat eine Oberfläche von 200 m²/g und die Teilchen haben einen Durchmesser von 2 bis 40 µm bei einer Hydroxylgruppendichte von 2,8 bis 5 SiOH-Gruppen pro 100 Å²). Kugelförmige Gestalt vorausgesetzt beträgt die mittlere Oberfläche eines Aerosil-Teilchens ca. 15000 Å². Bei durchschnittlich 3 SiOH-Gruppen/100 Å² besitzt ein Teilchen Aerosil-200 ca. 450 OH-Gruppen [3–6]. Dieses Eigenschaftsbild macht Aerosil zu einem idealen Trägermaterial, um ungestört durch Poren und Quellung das Verhalten grenzflächengebundener funktioneller Gruppen studieren zu können.

In einer Kurzmitteilung haben wir am Beispiel von Aerosilen mit über aliphatische oder aromatische Spacer grenzflächenverknüpften quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen zeigen können, daß der Austausch von Brom gegen Iod mit 1-Brom-*n*-hexan als Substrat (Finkelstein-Reaktion) nach (1) mit den oben genannten heterogenen Transferkatalysatoren in hohen Ausbeuten gelingt [7].



In einer zweiten Versuchsserie, über die wir ebenfalls kurz berichtet haben [8], haben wir die Frage überprüft, ob nach (2) geeignete chemisch modifizierte Aerosile als „molekulare Sonden“ Einblick in den Grenzbereich der elektrochemischen Doppelschicht vermitteln. Am Beispiel von Aerosilen vom Typ **3**, die über geeignete Spacergruppen endständig fixierte elektroaktive Gruppen tragen, haben wir gezeigt, daß an Quecksilber- und Bleielektroden Elektroreduktionen möglich sind.



* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. L. Horner.

Die Modellverbindungen **3**, in denen der Abstand zwischen Aerosiloberfläche und elektroaktiver

Gruppe bei gestreckter Anordnung zwischen 6 und 17 Å variiert, wurden polarographisch untersucht und jeweils mit den homogen gelösten Modellen $C_4H_9-NH-CO-R$ verglichen.

Bei den Modellen **3b** (15–16), **3c** und **3d** (12) mit den in Klammern stehenden Abständen (in Å) wurden die gleichen Werte wie für die homogen gelöste Vergleichsverbindung gefunden.

Das gleiche gilt auch für das „starre“ Modell Aerosil- $C_6H_4NO_2$ **3a** mit einem Abstand von nur 6,2 Å.

Zur Kontrolle der polarographisch gefundenen Werte haben wir nach (3) das mit Zimtsäure modifizierte Amino-aerosil galvanostatisch und potentiostatisch an Quecksilber und Bleielektroden mit Tetrabutylammoniumchlorid als Leitsalz reduziert. An der Quecksilberelektrode wurden nach sechsständiger Elektrolyse 60–90% des Hydrozimsäurederivates **4d** gebildet.



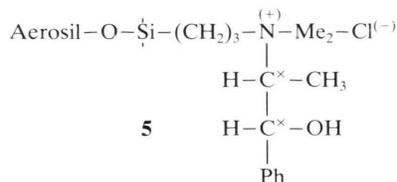
Der Anteil an Hydrozimsäure in **4d** wurde gaschromatographisch nach saurer Hydrolyse und anschließender Überführung in den Methylester bestimmt.

Unter analogen Bedingungen wurde **3d** an einer Bleielektrode nur zu 7% zu Hydrozimsäure elektroreduziert. Vom mechanistischen Standpunkt ist die Beobachtung interessant, daß die Zimtsäure in Modellen vom Typ **3d** mit Raney-Nickel und Palladium heterogenkatalytisch nicht zur Hydrozimsäure hydriert wird. Bei der katalytischen Hydrierung ist offenbar bei den Modellen vom Typ **3d** die zur Übertragung von Wasserstoff wesentliche Adsorption an die Katalysatoroberfläche nicht möglich. Bei der Elektroreduktion befinden sich die elektroaktiven Gruppen in **3d** in der elektrochemischen Doppelschicht offenbar in einem so kleinen Abstand, daß die Elektronen von der Quecksilberelektrode auf die Doppelbindung in **3d** übertragen werden können.

Für die oben genannten zwei Kurzmitteilungen [7, 8] werden die experimentellen Angaben in der vorliegenden Publikation nachgeliefert.

Es sei nachgetragen, daß die in [7] vorgestellten mit Oniumgruppen grenzflächenmodifizierten Aerosile **1** bis **10** zur Phasentransferkatalyse der Kolbischen Nitrilsynthese ungeeignet sind; sie werden offenbar in dem für KCN typischen pH-Bereich von der Matrix her abgebaut.

In einer zweiten Versuchsreihe haben wir überprüft, ob das prochirale *tert*-Butyl-phenyl-keton unter Mitwirkung eines covalent mit dem Aerosil verknüpften chiralen quartären Ammoniumsalzes **5** durch $NaBH_4$ zum chiralen sekundären Alkohol reduziert wird.



Bei der Reduktion des *tert*-Butyl-phenyl-ketons mit $NaBH_4$ in einem Gemisch aus Wasser/Benzol (10:6) bei 25 °C beträgt die optische Induktion in Gegenwart der Onium-Verbindungen **5** jedoch nur bescheidene 0,6%. Über die Abhängigkeit der optischen Induktion im homogenen System von der Art des optisch aktiven Phasentransferkatalysators und dem prochiralen Keton orientiert eine gemeinsam mit W. Brich durchgeführte Untersuchung [9].

Verhalten von modifizierten Aerosilsuspensionen im elektrischen Feld

Die an der Oberfläche von Aerosilen vorhandenen sauren Silanolgruppen geben in polaren Solventien Protonen ab, wobei negativ geladene Zentren an der Oberfläche verbleiben. Dieser grenzflächenlokalisierte Ladungsüberschuß wird aus Neutralitätsgründen durch positive Ladungsträger aus der Umgebung kompensiert.

Verknüpft man die Oberfläche des Aerosils mit Oniumgruppen tragenden Resten, z. B. **2a–f**, dann wird das Aerosil-Teilchen umgepolt, d. h. die Grenzfläche trägt dann eine positive Überschlußladung.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Ladungsverteilung in wäßrigen Suspensionen bietet die Zeta-potentialmessung von Kerner und W. Leiner [10]. Es konnte gezeigt werden, daß beim phenylierten und methylierten Aerosil im Bereich von pH 2–9 nur maximal 1,5% der noch freien Silanolgruppen ionisiert sind. Bei pH-Werten von 9–11 nimmt jedoch der Anteil an ionisierten Silanolgruppen erheblich zu. Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann sollten Aerosilteilchen mit Überschlußladungen im elektrischen Feld wandern [11]. Wir haben deshalb untersucht, in welcher Weise Wanderungsrichtung und Wanderungsgeschwindigkeit von der Modifizierung der Matrix der Aerosil-Teilchen abhängen.

Für die Versuchsführung wurde die in Abb. 1 dargestellte Versuchsanordnung gewählt.

Über das Ergebnis der Untersuchungen orientiert Tab. I.

Die in Tab. I niedergelegten Werte zeigen folgendes:

a) Beim Aerosil-200 nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit mit steigendem pH zu, was für die Zunahme der Zahl der ionisierten Silanolgruppen spricht.

b) Der Einfluß unterschiedlicher Belegungsdichten in Amino-aerosil (70 mmol $\text{NH}_2/100$ g) bzw. (40 mmol/100 g) dokumentiert sich in 0,2 N HCl durch einen geringen Anstieg der Wanderungsgeschwindigkeit für das dichter beladene Aerosil; in 0,2 N KOH ist es umgekehrt; beim Amino-aerosil mit 40 mmol $\text{NH}_2/100$ g ist die Zahl der ionisierbaren Silanolgruppen größer als beim Amino-aerosil mit 70 mmol/100 g.

c) Die Einführung einer sekundären Aminogruppe zusätzlich zu einer endständigen primären Aminogruppe erhöht in 0,2 N HCl die Beweglichkeit erheblich.

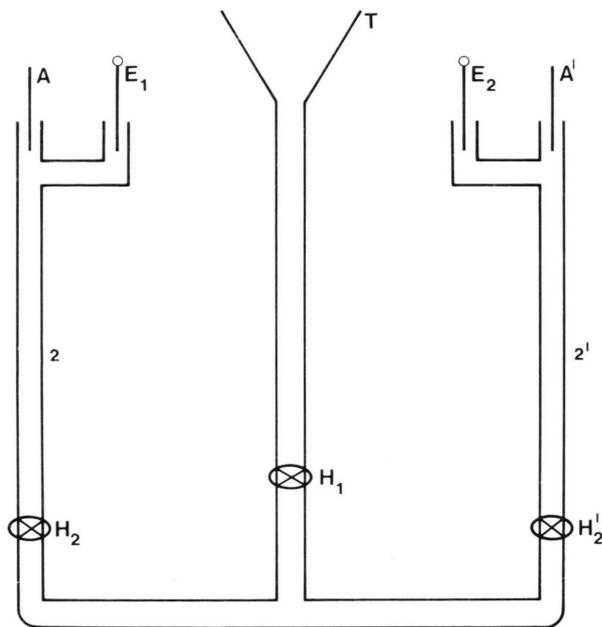


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung der Wanderungsrichtung und der Wanderungsgeschwindigkeit von Suspensionen von Aerosil und modifizierten Aerosilen im elektrischen Feld.

Tab. I. Wanderungsgeschwindigkeit V (cm/60 min) von jeweils 4 g Aerosil bzw. modifiziertem Aerosil suspendiert in 200 ml wäßrigen Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung bei 21 °C und einer äußeren Gleichspannung von 60 V (innere Spannungsdifferenz 46 V) und 0,2 A.

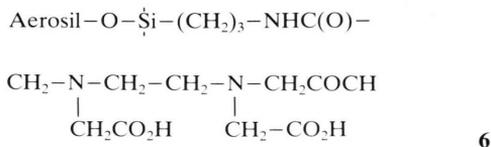
Aerosil bzw. modif. Aerosil	Suspendiert in	V	Wanderungsrichtung
Aerosil 200	0,2 M HCl	0	–
Aerosil 200	0,2 M Phosphatpuffer pH 5	0	sedimentiert
Aerosil 200	0,2 M Phosphatpuffer pH 7,6	0,65	Anode
Aerosil 200	0,2 M Phosphatpuffer pH 9,4	0,8	Anode
Aerosil 200	0,2 M KOH	1,85	Anode
Aerosil 380	0,2 M KOH	1,55	Anode
Amino-aerosil (70 mmol $\text{NH}_2/100$ g)	0,2 M HCl	0,8	Kathode
Amino-aerosil (70 mmol $\text{NH}_2/100$ g)	0,2 M KOH	0,98	Anode
Amino-aerosil (40 mmol $\text{NH}_2/100$ g)	Phosphatpuffer pH 9,4	0	–
Amino-aerosil (40 mmol $\text{NH}_2/100$ g)	0,2 M HCl	0,72	Kathode
Amino-aerosil (40 mmol $\text{NH}_2/100$ g)	0,2 M KOH	1,20	Anode
Aerosil–O– $\dot{\text{S}}\text{i}$ –(CH ₂) ₃ –NH H ₂ N(CH ₂) ₂	0,2 M HCl	1,40	Kathode
Aerosil–O– $\dot{\text{S}}\text{i}$ –(CH ₂) ₃ NMe ₃ ^{(+)(–)} I (2a)	0,2 M HCl	1,2	Kathode
Aerosil–O– $\dot{\text{S}}\text{i}$ –(CH ₂) ₃ NMe ₃ ^{(+)(–)} I (2a)	pH 7,0	0,63	Kathode
Aerosil–O– $\dot{\text{S}}\text{i}$ –(CH ₂) ₃ NMe ₃ ^{(+)(–)} I (2a)	0,2 M KOH	2,0	Anode
Aerosil–O– $\dot{\text{S}}\text{i}$ –(CH ₂) ₃ NH–C(O)	0,2 M HCl	0,62	Kathode
AcO(H ₂ C) ₂ (Me ₂)N ⁽⁺⁾ –(CH ₂) ₂ Br ^(–)	0,2 M HCl	0,62	Kathode
Aerosil–O– $\dot{\text{S}}\text{i}$ –CH ₂ C ₆ H ₅	0,2 M KOH	1,36	Anode

Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit können auch unterschiedlich modifizierte Aerosil-Teilchen im elektrischen Feld getrennt werden, wie folgender Versuch zeigt. Je 0,2 g Amino-aerosil (70 mmol $\text{NH}_2/100$ g), das mit Sangers Reagenz behandelt worden war [1], wurde in 200 ml 0,2 N HCl suspendiert und unter den in Tab. I angegebenen Bedingungen untersucht. Bereits nach einer Stunde konnte eine Auftrennung des Suspensionsgemisches beobachtet werden. Die farblose Zone des Amino-aerosils wandert relativ schneller in Richtung Kathode als die gelbe Zone des mit Sangers Reagenz behandelten Amino-aerosils. Der Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit beträgt nach einer Stunde 1,1 cm.

Grenzflächenfixierte Komplexbildner

Im Gegensatz zu den Ionenaustauschern, die meist unselektiv mehrere Ionen (Anionen oder Kationen) gegen das Basision austauschen, bieten grenzflächenfixierte Chelate die Möglichkeit, ein ganz bestimmtes Ion aus einem Gemisch von Ionen zu binden. Als erster haben wohl H. H. Weetall *et al.* 1974 die Bedeutung glasfixierter Chelate zur „Metall-extraktion“ erkannt und experimentell ausgewertet [12].

Am Beispiel der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die covalent nach der Carbodiimidmethode mit Amino-aerosil zum Verbindungstyp **6** verknüpft wurde, haben wir gezeigt, daß auch Aerosil als geeignetes Trägermaterial in Frage kommt.



Amino-aerosil selbst bildet mit Cu^{2+} -Salzen einen blau gefärbten grenzflächengebundenen Komplex. Durch Ansäuern verschwindet die Blaufärbung sofort und das freigesetzte Kupfersalz kann aus der Lösung isoliert werden.

Interpartikuläre Reaktionen

Bei *interpartikulären* Reaktionen werden zwei oder mehrere diskrete Teilchen durch Brückenbindungen covalent miteinander verknüpft. Bei *intra-partikulären* Reaktionen reagieren mehrfach funk-

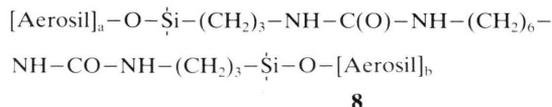
tionalisierte Molekeln aus der Lösung mit geeigneten funktionellen Gruppen am gleichen Teilchen ab.

Bei der Umsetzung von Amino-aerosil mit Hexamethylendiisocyanat hat man mit drei Reaktionsabläufen zu rechnen:

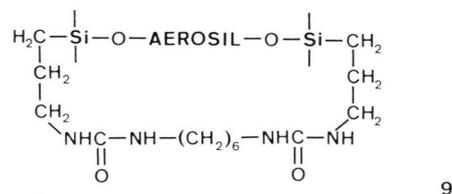
a) Die 1:1-Reaktion mit einer endständigen Iso-cyanatgruppe zu **7**, einem System, das nach der Hydrolyse der $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppe die gleiche Anzahl NH_2 -Gruppen wie das eingesetzte Amino-aerosil aufweisen sollte. Die Menge an endständigen Iso-cyanatgruppen kann auch durch Zugabe einer bekannten Menge an *n*-Butylamin und Titration des nicht umgesetzten Amins bestimmt werden.



b) Die gesuchte interpartikuläre Reaktion zwischen den Aerosil-Teilchen a und b zu **8**:



c) Die intrapartikuläre Reaktion mit zwei Harnstoffgruppierungen an der Oberfläche des gleichen Teilchens zu großen Ringgebilden vom Typ **9**

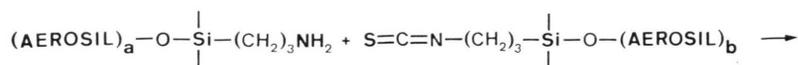


Zwischen den Reaktionstypen b) und c) kann man mit klassisch analytischen Methoden nicht unterscheiden.

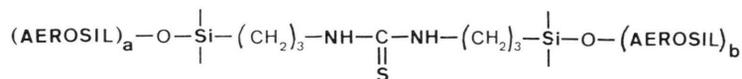
Das Hydrolyseergebnis der Umsetzungsprodukte von Amino-aerosil (70 mmol $\text{NH}_2/100$ g) mit unterschiedlichen Mengen an Hexamethylendiisocyanat weist immer eine Differenz gegenüber 70 mmol $\text{NH}_2/100$ g auf. Reaktionen nach b) bzw. c) können daher nicht ausgeschlossen werden.

Interpartikuläre Verknüpfung von Aerosil-Teilchen über S-S-Brücken

Ellmans Reagenz (2,2'-Dinitro-5,5'-dithiodibenzoessäure [13] wird mit Dicyclohexylcarbodiimid als Säureamid mit Amino-aerosil zu **10** verknüpft. Das Reagenz spaltet nach Einwirkung von Mercap-



(6)



16

In dem mit Iod behandelten γ -Mercaptopropyl-aerosil (z. B. 50 mmol SH/100 g) können mit Ellmans Reagenz keine freien SH-Gruppen nachgewiesen werden. Der Nachweis ist aber wieder positiv nach Einwirkung von NaBH_4 auf das Teilchengemisch **14** und **15**.

Interpartikuläre Verknüpfung von Amino-aerosil mit NCS-Aerosil unter Druck nach (6)

Eine Mischung von Amino-aerosil und NCS-Aerosil wird feingemörsert und anschließend in einer Presse gleich lange unterschiedlichen Drücken ausgesetzt. Die Preßlinge werden im IR-Spektrometer darauf untersucht, ob im Sinne der interpartikulären Reaktion (6) NSC-Gruppen (Absorption 2100 cm^{-1}) verschwunden und Thioharnstoffgruppen (Absorption 1550 cm^{-1}) gebildet worden sind.

Das Ergebnis zeigt Abb. 2.

Mit zunehmendem Druck verschwinden die für NCS typischen Banden bei 2100 und 2185 cm^{-1} im Sinne der Bildung interpartikulär verknüpfter Teilchen vom Typ **16**. Die IR-Bande bei 1550 cm^{-1} tritt auch auf, wenn man NCS-Aerosile mit *n*-Butylamin umsetzt.

Beschreibung der Versuche

Aerosile mit grenzflächenfixierten Ammonium- bzw. Phosphoniumsalzgruppen 2a, 2b, 2c, 2d, 2e und 2f

a) Eine Suspension von 5 g Amino-aerosil wird mit jeweils 30 mmol Alkylhalogenid (CH_3I , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ und $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$) in 200 ml Acetonitril unter Zugabe von 30 mmol Diisopropylamin umgesetzt. Nach 24-stündigem Rückflußkochen zentrifugiert man ab und extrahiert zwei Tage mit Methanol oder Chloroform.

b) Die Suspension von 5 g 3-Chlorpropyl-aerosil (60 mmol Cl/100 g) in 100 ml Acetonitril oder Nitro-

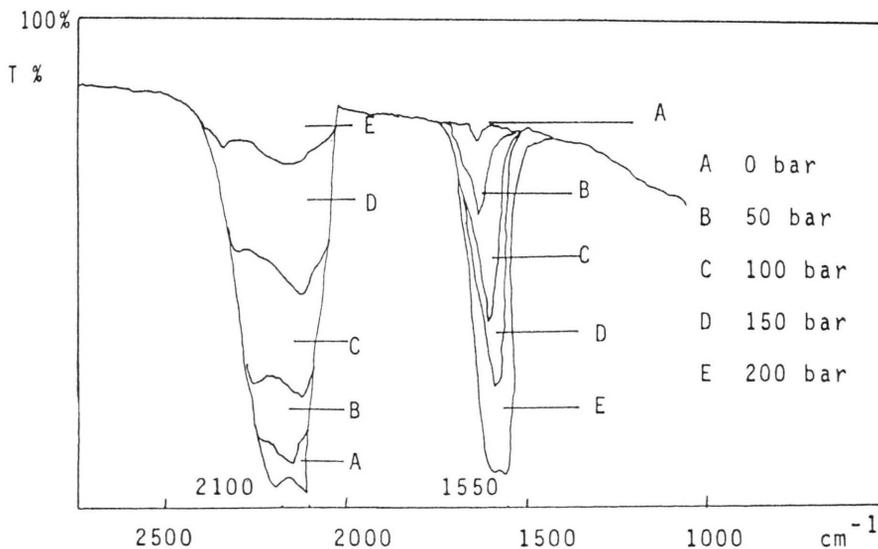


Abb. 2. IR-Spektren von Preßlingen, die aus Gemischen von Amino-aerosilen und NCS-Aerosilen bei unterschiedlichen Drücken nach jeweils 20 min erhalten wurden.

methan wird mit 0,1 mol Amin bzw. Phosphin ($N(C_2H_5)_3$; $N(n-C_4H_9)_3$; $P(n-C_4H_9)_3$) und 0,2 g NaI 10 Tage bei 80 °C in einer Druckflasche mit einem Magnetrührer gerührt. Nach dem Abzentrifugieren wird mit wäßrigem Methanol, dann mit Methanol gewaschen und schließlich mit Methanol extrahiert.

N-Methyl-N(γ -propylaerosil)-ephedriniumchlorid (5)

Eine Suspension von 5 g 3-Chlorpropylaerosil (60 mmol Cl^- pro 100 g) in 100 ml Acetonitril wird mit 3 g (0,028 mol) (–)-N-Methylephedrin und 0,2 g NaI 6 Tage bei 70 °C in einer Druckflasche umgesetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und zweitägiger Extraktion mit Methanol wird die Beladung zu 18 mmol Ephedriniumsalz/100 g bestimmt.

IR: CH-aliphatisch: 2975 (m), OH: 3160 (m), CH-aromat.: 3020 (m).

Bestimmung der Menge an grenzflächenfixierten Oniumhalogeniden

100 bis 200 mg Aerosil mit grenzflächenfixierten Oniumhalogeniden werden in 50 ml Methanol/Wasser (1:10) suspendiert, mit 2 ml 2 N– HNO_3 versetzt und 5 ml 0,1 N $AgNO_3$ zugegeben. Nach 30-minütigem Rühren gibt man 2 Tropfen gesättigte Eisen-III-ammoniumsulfatlösung zu und titriert mit 0,1 N Ammoniumrhodanidlösung bis zum Umschlag nach rosa.

Die gefundenen Werte sind in Tab. I in der Veröffentlichung [7] zusammengestellt.

Experimentelle Angaben zum Halogenaustausch (Finkelstein-Reaktion) mit Hilfe heterogener Phasentransfer-Katalysatoren

Eine Lösung von 1,65 g (0,01 mol) *n*-Hexylbromid in 30 ml Toluol wird mit einer Lösung von 8,3 g (0,05 mol) KI in 10 ml Wasser versetzt und 5,5 g des modifizierten Aerosils **2f** zugegeben und 6 h bei 90 °C gerührt. Der gaschromatographisch bestimmte Umsatz beträgt 92%.

Aufbau der Modellverbindungen 3a bis 3d und 6

3a: 10 g Amino-aerosil (60 mmol $NH_2/100$ g) werden mit 4 g (23 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid und 2,3 g (23 mmol) Triethylamin in 180 ml THF 7 h bei 60–70 °C umgesetzt. Man extrahiert mit THF, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. Der Stickstoff-Wert von 1,51% spricht für eine Umsetzung von ca. 68%.

Im IR-Spektrum sind die C– NO_2 - und Amidbanden deutlich zu erkennen.

3b: (Carbodiimidmethode). Zur Lösung von 2,8 (12 mmol) Azobenzol-4-carbonsäure [14] und der

äquivalenten Menge an Dicyclohexylcarbodiimid in 70 ml THF setzt man nach 30 min bei 5 °C unter Rühren die Suspension von 4 g Amino-aerosil mit 2,52 mmol NH_2 -Gruppen zu. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wird abzentrifugiert, mit THF extrahiert und getrocknet. Die Beladung wird durch alkalischen Abbau mit 20% Kalilauge bestimmt, wobei auch das Aerosil abgebaut wird. Aus 1,5 g **3b** entstehen 180 mg Azobenzol-4-carbonsäure. Dies entspricht 53 mmol Säure/100 g **3b**.

Die Modellverbindungen **3c** und **3d** werden in Analogie zu **3b** hergestellt.

Umsetzung von Amino-aerosil-Granulat mit EDTA zu 6

Amino-aerosil-Granulat erhält man aus granuliertem Aerosil-200 durch Einwirkung von γ -Aminopropyl-triethoxysilan. 20 g dieses Granulats (63 mmol $NH_2/100$ g) werden mit 18 g EDTA und 28 g Dicyclohexylcarbodiimid in 50% wäßrigem THF im Laufe von drei Tagen bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren umgesetzt.

Analyse: Gef.: C 5,5%, H 1,1%; IR: Amid 1640 (s), 1540 (s); CO_2H : 3000 (breit).

Bestimmung der Kapazität: Es werden 17 mmol $Zn^{2+}/100$ g Granulat gebunden.

Umsetzung von 2,2'-Dinitro-5,5'-dithiodibenzoessäure (Ellmans Reagenz) mit Amino-aerosil nach der Carbodiimidmethode zu 10

Die Suspension von 2 g Amino-aerosil (60 mmol $NH_2/100$ g) in 40 ml THF wird mit 0,8 g (2 mmol) Ellmans Reagenz in 30 ml THF umgesetzt.

Analyse: Gef.: C 7,1%, H 0,97%, N 1,35%. Die Beladung beträgt 39 mmol –S–S–/100 g.

Polarographie der an Aerosil gebundenen elektroaktiven Gruppen

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Polarographiestand der Fa. Metrohm, Herisau, Polarrecord E 261 mit IR-Compensator E 446 mit einem E 354 verwendet. Es wurden jeweils 0,5–1,0 g grenzflächenmodifiziertes Aerosil in 70 ml Methanol suspendiert und 20 min mit N_2 durchspült. Nach beendeter Stickstoffspülung wurde die Probe sofort rapid-polarographiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind Tab. I der Veröffentlichung [8] zu entnehmen. Bei den im homogenen System durchgeführten Vergleichsmessungen wurde jeweils in 10^{-4} molarer Konzentration mit normaler Tropfgeschwindigkeit polarographiert.

Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Aerosil und derivatisierten Aerosilen

Durch den Trichter T der in Abb. 1 dargestellten Versuchsanordnung wird jeweils die Suspension von 2 g modifiziertem Aerosil/100 ml Suspendierungsmittel eingefüllt und mittels H1 durch den Eigen- druck der Flüssigkeitssäule beidseitig bis zu H2 und H2' steigen lassen. Nach Verschließen von H1 und H2 wird in die Schenkel 2 und 2' das für die Suspendierung verwendete Lösungsmittel eingefüllt. Die Schaltung der Elektroden wird jeweils so gewählt, daß die Suspension an der graduierten Seite des Schenkels 2' hochwandert. Die angelegte Spannung beträgt jeweils 60 V; die Wanderung wird in mm/ Zeiteinheit ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tab. I.

Versuche zur Frage der interpartikulären covalenten Verknüpfung

Umsetzung von Amino-aerosil mit Hexamethylen-diisocyanat

Zur Suspension von 10 g Amino-aerosil (70 mmol $\text{NH}_2/100$ g) in 200 ml absol. Benzol gibt man 6 g (42 mmol) Hexamethylendiisocyanat. Man rührt vier Stunden bei R.T. und arbeitet wie üblich auf.

IR: Amid: 1540 (s), 1650 (s); $-\text{NCO}$: 2260 (s).

Umsetzung eines mit Ellmans Reagenz modifizierten Aerosils (10) mit γ -Mercaptopropyl-aerosil (11)

Ein Gemisch der Suspension aus 0,2 g γ -Mercaptopropylaerosil (11) (55 mmol SH/100 g) und 90 mg des mit Ellmans Reagenz modifizierten Aerosils 10 wird in 50 ml Boratpuffer pH 8,0 gerührt. Auf die Bildung des Verbindungstyps 13 kann qualitativ durch die Freisetzung von 2-Nitro-5-thiobenzoessäure (12) bei 412 nm geschlossen werden. Aus der Extinktion ergibt sich, daß 5 mmol SH/100 g abgespalten worden sind.

Umsetzung von Amino-aerosil mit NCS-Aerosil unter Druck (vgl. Reaktionsfolge (6))

Für die Herstellung von Preßlingen werden jeweils 0,1992 g NCS-Aerosil (53 mmol NCS+100 g) und 0,3409 g Amino-aerosil (60 mmol $\text{NH}_2/100$ g) fein gemörsert und dieses Gemisch jeweils 15 min Drücken zwischen 0 und 280 bar ausgesetzt. Das IR-spektroskopisch ermittelte Ergebnis zeigt Abb. 2.

Der Fraunhofergesellschaft danken wir für finanzielle Hilfe. Der Firma Degussa, Frankfurt/M., schulden wir Dank für die Bereitstellung von Chemikalien.

-
- [1] 8. Mitteilung: L. Horner und W. Roth, Z. Naturforsch. **42b**, 1333 (1987).
 [2] Auszug aus der Dissertation W. Roth, Universität Mainz (1977).
 [3] W. Hanke, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 191 (1973).
 [4] H. P. Brehm und M. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. **301**, 326 (1959).
 [5] J. J. Tripiat und J. B. Uytterhoeven, J. Phys. Chem. **66**, 800 (1962).
 [6] Degussa, Frankfurt/M., Schriftenreihe Pigmente, z. B. Nr. 23.
 [7] F. Rolla, W. Roth und L. Horner, Naturwissenschaften **64**, 337 (1977).
 [8] L. Horner, W. Roth und H. Ziegler, Naturwissenschaften **63**, 39 (1976).
 [9] L. Horner und W. Brich, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 710.
 [10] D. Kerner und W. Leiner, Colloid a. Polymer Sci. **253**, 960 (1975).
 [11] K. Shighorn und M. Tetsuo, J. Colloid Interface Sci. **55**, 430 (1976).
 [12] H. H. Weetall, K. F. Sugawara und G. D. Schucker, Anal. Chem. **46**, 489 (1974).
 [13] G. B. Ellman, Arch. Biochem. Biophys. **82**, 70 (1959).
 [14] Organic Synthesis **25**, 86 (1945).