

Röntgenographische Studien zur übermolekularen Struktur von Vinyon N

Von Prof. O. KRATKY, Dr. A. SEKORA
und R. BREINER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Fäden aus Vinyon N, die möglichst unter Vermeidung von Zug durch Einfüßenlassen der acetonischen Lösung in Wasser erhalten worden waren, ließen bereits Orientierungseffekte in der Kleinwinkelstreuung erkennen, während das Weitwinkelgramm noch völlig gleichmäßige Kreise zeigte. Aus diesem Effekt muß auf eine komplexe übermolekulare Struktur geschlossen werden, z. B. die Anwesenheit von leicht in Parallelordnung bringbaren größeren Bereichen, welche in sich noch eine gewisse Mannigfaltigkeit von Partikellagen enthalten.

Obwohl die trockenen Präparate (zum Unterschied von vielen anderen synthetischen Faserstoffen) kein Interferenzmaximum im Kleinwinkelgebiet erkennen lassen, tritt ein solches bei einem Braggschen Wert von 171 Å auf, wenn man das ungehobte Præparat in Essigsäuremethylester um etwa 50 Volumenprozent quillt. Vermutlich handelt es sich um eine Periodizität in der Längsrichtung des übermolekularen Gefüges.

Hochgequollene Fäden mit Volumenquellungsgraden 6,3 (in Acetessigester), 7,9 (in Acetanhydrid) und 8,3 (in Acetophenon) geben eine diffuse Kleinwinkelstreuung. Die Auswertung im Sinne der Partikelstreuung von Guinier führt auf zylindrische Teilchen, die in allen Fällen mittlere Durchmesser von etwa 114 Å besitzen und ziemlich einheitlich sein müssen.

Die berechneten Längen, welche mit zunehmender Quellung (6,3 → 7,9 → 8,3) abnehmen und dabei den Bereich von 200–140 Å durchlaufen, sind nicht als reale Maße von in sich geschlossenen Teilchen aufzufassen, weil die Vorstellung isolierter, voneinander unabhängig streuernder Teilchen mit der für synthetische Faserstoffe wahrscheinlich zutreffenden Struktur ("micellare Stränge") unvereinbar ist. Diese Maßgröße des "streuerungsäquivalenten Ersatzkörpers" sei nur als qualitativer Ausdruck für die zunehmende gegenseitige Verwinkelung der in der Kettenrichtung aufeinander folgenden Partikel (Kristallite) oder deren zunehmende Aufquellung von den Enden her aufgefaßt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Den „European Research Associates“, Brüssel sowie der „Union Carbide and Carbon Corporation“, New York, sagen wir für die Bereitstellung von Mitteln sowie die Überlassung der untersuchten Substanzen unseren verbindlichsten Dank.

Eingegangen am 20. August 1956 [Z. 379]

Borsäure-trisamide aus Borfluorid

Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dr. H. H. GEHRT

Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Während zur Darstellung von Borsäureamiden und deren Derivaten¹⁾ bisher das schwierig zu handhabende Bortrichlorid als Ausgangsmaterial diente, fanden wir eine einfache Synthese der Borsäure-trisamide aus dem billigeren Bortrifluorid-ätherat.

Die Einwirkung von 3 Mol. einer beliebigen Grignard-Verbindung auf das Gemisch aus 3 Mol. eines prim. oder sek. Amins und 1 Mol. Bortrifluorid-ätherat führt zur Substitution aller Fluor-Atome, wobei Trisamide der Borsäure in Ausbeuten bis zu 90% erhalten werden²⁾. Man verwendet Benzol oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und arbeitet in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußküller und Tropftrichter. Unter Freiwerden des Äthers bildet sich aus dem Borfluorid-ätherat sogleich die Additionsverbindung des Amins mit Bortrifluorid. Diese setzt sich dann stufenweise mit der Grignard-Verbindung und weiterem Amin um. Bei Verwendung von Methyl- oder Äthyl-magnesiumhalogenid läßt sich die Reaktion an der Entwicklung des entspr. Kohlenwasserstoffs leicht verfolgen.

Die Trisamide der Borsäure sind auch durch Umsetzung einer zuvor bereiteten Amin-Metallverbindung, insbes. der leicht zugänglichen Magnesiumhalogen-Verbindungen, mit Bortrifluorid-ätherat zu erhalten.

¹⁾ A. Joannis, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 1106 [1902]; 139, 364 [1904]. A. Stock u. W. Holle, Ber. dtsc. chem. Ges. 41, 2097 [1908]. Ch. A. Kraus u. E. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 52, 4414 [1930]. E. Wiberg u. K. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 213, 77 [1933]. G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1950, 3481. A. B. Burg u. C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 953 [1951]. C. A. Brown u. R. C. Osthoff, ebenda 74, 2340 [1951]. R. G. Jones u. C. R. Kinney, ebenda 61, 1378 [1939]. C. R. Kinney u. M. J. Kolzeben, ebenda 64, 1583 [1942]. C. R. Kinney u. C. L. Mahoney, J. org. Chemistry 8, 526 [1943].

²⁾ A. Dornow u. H. H. Gehrt, DBP. Anm. D 23.088 IV b/12 q vom 6. 6. 1956.

Außer dem bekannten Borsäure-tris-dimethylamid stellten wir das Tris-diäthylamid und das Tris-dibutylamid her. Es sind farblose Flüssigkeiten mit aminartigem, muffigem Geruch, die mit grüner Flamme brennen. Das Tris-N-methyl-stearylamin ist wachsartig. Aus aromatischen Aminen gewonnene Borsäure-trisamide kristallisieren gut. Diese und Verbindungen mit Heterocyclen als Komponente sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Beständigkeit der Borsäure-trisamide gegen Wasser oder Alkohol ist von der Art und dem Bau der Stickstoff-haltigen Komponente abhängig. Sie steigt mit zunehmender Umhüllung des zentralen Bor-Atoms. Bei der Alkoholyse entstehen Borsäureester.

Amin-Komponente	Ausb. in %	Umkrist. aus	Kp bzw. Fp °C
Dimethylamin	67	Destillat.	147
Diäthylamin	62	"	220
Dibutylamin	50	"	Fp 11 °
N-Methyl-stearylamin	65	Tetra- hydrofuran	155
Methylanilin	80	Toluol	210
Äthylanilin	25	Toluol	164
Anilin	62	Benzol	170
4-Chloranilin	60	Toluol	210
2,4,6-Tribromanilin	59	Toluol	225
α-Naphthylamin	80	Benzol	unscharf
Pyrrolidin	45	Destillat.	Fp 49
Carbazol	91	Anisol	348 (Z)
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol	94	Benzol	338 (Z)
1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydrocarb- azol	92	Benzol	325 (Z)

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Degussa, insbes. den Herren Dir. Dr. U. Hoffmann und Dr. O. Schweizer.

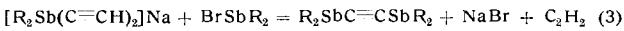
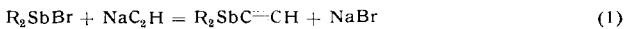
Eingegangen am 4. September 1956 [Z 384]

Aliphatische Antimonacetylen-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. HELLMUT HARTMANN
und Dipl.-Chem. G. KÜHL

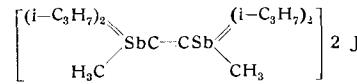
Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

In der Untersuchungsreihe über Organo-Metall- und -Metallocidacetylide der 5. Hauptgruppe¹⁾ wurden aliphatisch substituierte Antimonacetylen-Verbindungen durch Umsetzen der Bromide R_2SbBr mit NaC_2H dargestellt. Bei der Reaktion in fl. NH_3 entstehen nur die Acetylen-disubstitutionsprodukte, z. B. $(CH_3)_2SbC\equiv CSb(CH_3)_2$ (Kp 116 °C/17 mm), während eine Suspension von NaC_2H in Tetrahydrofuran mit dem Dialkylstibinbromid als Hauptprodukt die monosubstituierten Acetylen-Verbindungen $R_2Sb-C\equiv CH$ liefert. Dieses Verhalten läßt sich durch das Reaktionsschema



erklären. NaC_2H ist in Tetrahydrofuran schwerlöslich. Daher bleibt die CCH^- -Ionenkonzentration niedrig und die Reaktion (2) wird stark behindert. Beim Umsetzen von Diisopropyl-stibinbromid mit NaC_2H in Tetrahydrofuran wurden je nach Reaktionsdauer 30–40% $(i-C_3H_7)_2SbC\equiv CSb(i-C_3H_7)_2$ (Kp 118 °C/1 mm) und 60–70% $(i-C_3H_7)_2SbC\equiv CH$ (Kp 68 °C/15 mm) gewonnen. Beide Verbindungen wurden bei der Destillation im Vakuum als klare, farblose, sehr Sauerstoff-empfindliche Öle von unangenehmem Geruch erhalten. Die im allgemeinen amorphen Oxydationsprodukte enthielten in keinem Fall Acetylen. Bei der Oxydation von Mono-(diisopropyl)antimon-acetylen mit 3 proz. H_2O_2 in Aceton entstand ein kristallisierter Körper mit einem Molgewicht um 810; auch er enthielt kein Acetylen.

Das Bis-(diisopropyl)antimonacetylen setzte sich im Laufe einer Woche mit CH_3J zum kristallisierten Salz



¹⁾ H. H. Hartmann, C. Beermann u. H. Czempik, diese Ztschr. 67, 233 [1955].