

von $-CO_2H$ der Diphensäure an $-N=C=$) sollte $(+)-(I)$ die (S) -Konfiguration haben. Bei Anwendung einer für Allene aufgestellten Regel^[6] gelangt man zum gleichen Schluß.

Eingegangen am 27. April 1966 [Z 227]

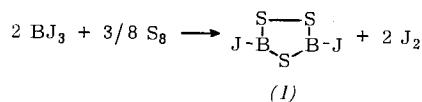
- [1] Gefördert von der U.S.-Regierung, Kontrakt 61(052)-383.
- [2] L. J. Roll u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 54, 2494 (1932); W. C. Schneider, ibid. 72, 761 (1950).
- [3] K. Schlögl u. H. Seiler, Naturwissenschaften 45, 337 (1958).
- [4] T. W. Campbell, J. J. Monagle u. V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc. 84, 3673, 4288 (1962).
- [5] Mittlerer Acetylierungsgrad etwa 2,5. Für das Präparat danken wir der Deutschen Rhodiaceta A.G., Freiburg.
- [6] G. Lowe, Chem. Commun. 1965, 411.

Ein neuer Weg zur Darstellung von 1,3,4-Trithiadiborolanen und 1,3,5-Trithiatriboranen

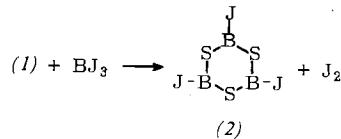
Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dr. Walter Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

In wäßrigem Medium werden HS-Gruppen durch Jod zu $-S-S-$ -Gruppen oxidiert. In wasserfreiem Medium ist diese Reaktion quantitativ umkehrbar^[1]. Wir haben nun gefunden, daß auch Bortrijodid und substituierte Borjodide Schwefel-Schwefel-Bindungen spalten können. So führt die Umsetzung von elementarem Schwefel mit BJ_3 in CS_2 (20 Std. bei $21^\circ C$) mit ca. 80 % Ausbeute zu 2,5-Dijod-1,3,4-trithiadiborolan (1)^[2] (farblose Nadeln, $F_p = 27^\circ C$).



Erhitzen von (1) mit BJ_3 (bei Zimmertemperatur keine Reaktion) auf ca. $90^\circ C$ führt unter formaler Einschiebung des „Borens“ JB in die $-S-S-$ -Bindung unter Ringerweiterung zum schon bekannten^[3] 2,4,6-Trijod-1,3,5-trithiatriboran (2) ($F_p = 145^\circ C$, Lit.^[3] = $122^\circ C$).



Auch die $B-J$ -Gruppierung in (1) kann noch $-S-S-$ -Gruppen spalten, wie die Bildung von 2,5-Bis-methylthio- (bzw. 2,5-Bis-phenylthio)-1,3,5-trithiadiborolan aus $R-S-S-R$ und (1) beweist ($R = CH_3$, $K_p = 74^\circ C/2$ Torr, $R = C_6H_5$, $K_p = 207^\circ C/2$ Torr). BJ_3 an Stelle von (1) liefert mit den Disulfiden $R-S-S-R$ glatt die entsprechenden Trithioborsäureester $B(SR)_3$. (Mit Diphenylsulfid bildet BJ_3 erwartungsgemäß nur ein 1:1-Addukt vom $F_p = 150^\circ C$.)

Das im Vergleich mit BJ_3 schwächer elektrophile BBr_3 reagiert zwar noch mit Sulfanen^[4,5], aber nicht mehr mit Schwefel^[2]. Die stärkere Lewis-Säure $C_6H_5BBr_2$ soll mit Schwefel den Sechsring (C_6H_5) $_2B_2S_4$ bilden^[6]. Wir erhielten bei dieser Umsetzung in exothermer Reaktion neben violetten polymeren B-S-Verbindungen, BBr_3 und einer kristallinen Substanz vom $F_p = 50^\circ C$ das auf anderem Wege^[3] bereits dargestellte 2,5-Dibrom-1,3,4-trithiadiborolan. Es dürfte aus primär gebildetem 2,5-Diphenyl-1,3,4-trithiadiborolan durch Reaktion mit gleichzeitig (aus $C_6H_5BBr_2$) entstandenem Brom hervorgehen.

Eingegangen am 4. April 1966 [Z 195]

- [1] M. Schmidt u. D. Eichelsdörfer, Z. anorg. allg. Chem. 330, 113 (1964).
- [2] W. Siebert, Dissertation, Universität Marburg, 1965.
- [3] E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 529 (1953).

[4] M. Schmidt u. W. Siebert, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 637 (1964).

[5] M. Schmidt u. W. Siebert, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[6] R. H. Cragg u. M. F. Lappert, Organometal. Chem. Rev. I, 43 (1966).

Gleichgewichte zwischen Mono- und Dibromaminen. Violette Monobromamin

Von Prof. Dr. J. Jander und Dr. Chr. Lafrenz

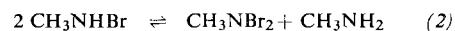
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Kondensiert man in eine ätherische Bromlösung bei $-60^\circ C$ die nach Gleichung (1) erforderliche Menge CH_3NH_2 ein, so fällt sofort $[CH_3NH_3]Br$ aus und es entsteht eine gelbe



Lösung, die oxidierend wirkt und nach der Analyse ($N:Br = 1:1$) CH_3NHBr enthalten sollte^[1]; freies Brom ist nicht mehr nachweisbar. Diese Lösung zeigt bei $20^\circ C$ drei UV-Banden; $\lambda_{max} = 370, 305$ und $245 \text{ m}\mu$. Lediglich die zweite Bande ist dem CH_3NHBr zuzuordnen, da CH_3NH_2 -reiche Lösungen nur diese ($\epsilon_{max} = 465$) und das vergleichbare $(CH_3)_2NBr$ ^[2] in Pentan ebenfalls nur eine Bande bei $\lambda_{max} = 318 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{max} = 575$) aufweisen. Die erste und dritte Bande gehören dem CH_3NBr_2 ^[3] an, da das Umsetzungsprodukt von CH_3NH_2 und Brom (Molverh. 3:4) in Äther oder Pentan, nämlich das CH_3NBr_2 ($N:Br = 1,98:1$), praktisch nur diese beiden Banden ($\epsilon_{max} = 350$ bzw. 3380) zeigt, von denen die längerwellige bisher nicht angegeben worden ist^[4].

Ein einfaches Gleichgewicht (2) wird durch die drei isosbestischen Punkte bei 340, 280 und $210 \text{ m}\mu$ bewiesen. Eine Zeitabhängigkeit der Spektren konnte nicht festgestellt werden.



Analog steht das Umsetzungsprodukt zwischen NH_3 und Brom (Molverh. 1:1) in Dimethyl- oder Diäthyläther bei $-78^\circ C$ (nach Abtrennung des NH_4Br ist $N:Br = 1:1$), das nach früherer Ansicht^[5-8] NH_2Br sein sollte, im Gleichgewicht mit $NHBr_2$ und NH_3 . Es zeigen sich bei $-110^\circ C$ Schultern um 350 und $288 \text{ m}\mu$; die erste ist dem $NHBr_2$ zuzuordnen, da NH_3 -reiche Lösungen (ähnlich Lösungen in flüssigem NH_3) nur ein Maximum bei $288 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{max} = 600$) haben. Ein entsprechendes Gleichgewicht existiert in wäßriger Lösung^[9].

Die bei der Isolierung von NH_2Br durch Abziehen des Äthers beobachtete Abweichung vom $N:Br$ -Verhältnis 1:1^[8] ist – außer durch Zersetzung – damit zu erklären, daß infolge des Gleichgewichts auch NH_3 abgezogen wurde und die isolierte Substanz $NHBr_2$ enthielt.

Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des UV-Spektrums (λ_{max} in H_2O 277^[4] – 278^[9], fl. NH_3 280, Äther 284^[9] – $288 \text{ m}\mu$) ist auf verschieden starke Solvatation des NH_2Br zu schließen. Setzt man Brom mit NH_3 (Molverh. 1:1) im nicht solvatisierenden Pentan bei $-78^\circ C$ um, so fällt neben NH_4Br schwarzviolette „ NH_2Br “ aus. Gießt man eine ätherische gelbe „ NH_2Br “-Lösung ($N:Br = 1:1$) in einen etwa zwanzigfachen Pentan-Überschuss bei $-120^\circ C$ ein, so fällt auch hier schwarzviolette „ NH_2Br “ ($N:Br = 1:1$). Ätherische gelbe „ NH_2Br “-Lösungen ($N:Br = 1:1$) werden beim Einfrieren reversibel rotviolett^[10]; dabei war bisher nicht zu entscheiden, ob der rotviolette Stoff im festen Äther suspendiert ist oder ob eine feste echte Lösung vorliegt.

Ein Zusatz des starken Elektronendonators ($CH_3)_2N$ zu ätherischen „ NH_2Br “-Lösungen (λ_{max} dann bei $332 \text{ m}\mu$) verhindert jegliche violette Fällung beim Eingießen in Pentan und jegliche Violettfärbung beim Einfrieren. Ätherische „ NH_2Br “-Lösungen ($N:Br = 1,9:1$) oder Lösungen der Methylbromamine werden weder mit noch ohne Zusätze gefällt oder violett gefärbt.

So scheint die schwarzviolette Farbe – anders als nach früheren Deutungen^[11] – auf eine Assoziation des unsolvatisierten NH_2Br zurückzuführen zu sein. Die rotvioletten Farbtöne könnten wie bisher (als $\text{NH}_2\text{Br}\cdot x\text{NH}_3$, nicht als $\text{NBr}_3\cdot 6\text{NH}_3$ ^[11]) gedeutet werden oder einfach bei weniger weitgehender Assoziation des NH_2Br , durch Unterbrechung der Assoziate durch Solvensmoleküle, zustande kommen. Dafür spricht, daß an eingefrorenen rotvioletten Ätherlösungen je nach „ NH_2Br “-Konzentration λ_{\max} zwischen 520 und $> 600 \mu\text{m}$ liegt; die schwarzvioletten Suspensionen in Pentan absorbieren noch langwelliger.

Eingegangen am 21. März und 29. April 1966 [Z 212]

- [1] R. H. Sahasrabudhey, M. A. P. Rao u. I. Bokil, J. Indian chem. Soc. 30, 652 (1953).
- [2] R. Willstätter u. V. Hottenroth, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1783 (1904).
- [3] A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 767 (1882).

- [4] J. K. Johannesson, Chem. and Ind. 1958, 98.
- [5] J. K. Johannesson, J. chem. Soc. (London) 1959, 2998.
- [6] W. Moldenhauer u. M. Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1615 (1929).
- [7] G. H. Coleman, H. Soroos u. C. H. Yager, J. Amer. chem. Soc. 55, 2075 (1933).
- [8] J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 (1958).
- [9] H. Galal-Gorchev u. J. C. Morris, Inorg. Chem. 4, 899 (1965).
- [10] Die gleiche Erscheinung beim Einfrieren zeigen Lösungen des NH_2Br in fl. NH_3 ; vgl. E. Kurzbach, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1962.
- [11] L. Birckenbach u. M. Linhard, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2265 (1929); M. Schmeisser, Z. anorg. allg. Chem. 246, 281 (1941) u. Vortrag in Freiburg/Brsg., Januar 1959; J. Jander u. E. Kurzbach in: Recent Aspects of the Inorganic Chemistry of Nitrogen. Special Publication No. 10, The Chemical Society, London 1957; vgl. auch [8].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Makromolekulares Kolloquium

Dieses Kolloquium fand vom 3. bis zum 5. März 1966 in Freiburg/Brsg. statt.

Untersuchungen über die thermische Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid

D. Braun und M. Thallmaier, Darmstadt

Trotz zahlreicher Untersuchungen über die thermische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid (PVC) sind die für die Auslösung dieser Reaktion verantwortlichen Stellen im Makromolekül bisher unbekannt. Um den Einfluß von Unregelmäßigkeiten im Bau der PVC-Ketten auf die thermische Zersetzung zu prüfen, wurde die Dehydrohalogenierung von Copolymeren aus Vinylchlorid und geringen Mengen Fumarsäurediäthylester (FDE), Isobutylen (IBu), Vinylbromid (VBr) und 2-Chlorpropen (2-CP) untersucht. Bei den Copolymeren mit VBr und mit 2-CP ist die Geschwindigkeit der thermischen Dehydrohalogenierung zwischen etwa 100 und 140°C proportional dem Quadrat des Molenbruchs dieser Bausteine in den Copolymeren; es läßt sich zeigen, daß damit die Geschwindigkeit dem Bruchteil derjenigen VBr- bzw. 2-CP-Einheiten proportional ist, die in Sequenzen aus zwei oder mehr Einheiten vorliegen. Man muß daraus schließen, daß unter den Versuchsbedingungen die Abspaltung eines Moleküls Halogenwasserstoff aus einem isoliert stehenden, thermisch labilen Grundbaustein nicht zur Auslösung der weiteren Abspaltung nach dem Reißverschluß-Mechanismus führt; erst wenn durch die Nachbarschaft eines zweiten labilen Grundbausteins oder durch die Anwendung höherer Temperaturen die Abspaltung eines zweiten Halogenwasserstoffmoleküls möglich ist, entstehen längere Polysequenzen. Die Bedeutung dieser Befunde für den Mechanismus der thermischen Abspaltung von HCl aus Polyvinylchlorid und für die Wirkungsweise von Hitze stabilisatoren wird diskutiert.

Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Polyensequenzen lassen sich mit Hilfe der Elektronenspektren analysieren. Unter Zugrundelegung der für Polyenspektren gültigen Gesetzmäßigkeiten kann die Verteilung der Polyensequenzlängen in PVC, Polyvinylbromid (PVBr) sowie in Vinylchlorid-FDE- und Vinylchlorid-IBu-Copolymeren näherungsweise ermittelt werden. In abgebautem PVC nimmt die Häufigkeit der Sequenzen mit zunehmender Zahl an konjugierten Doppelbindungen kontinuierlich ab; in abgebautem PVBr sind mittlere Polysequenzen mit 12 bis 13 Doppelbindungen

am häufigsten vertreten. Beim PVC nimmt mit der Dauer des Abbaues, d.h. mit zunehmender HCl-Abspaltung, die Gesamtkonzentration an Polyensequenzen im Verhältnis zur abgespaltenen HCl-Menge ab. Die Häufigkeitsverteilung verschiebt sich zugunsten der kürzeren Sequenzen, was auf das bevorzugte Verschwinden der längeren Polyensequenzen durch Sekundärreaktion zurückgeführt wird.

Über die Lösungseigenschaften von Polyvinylpyrrolidon

W. Burchard, Freiburg

Streulichtmessungen an Polyvinylpyrrolidon (PVP) in zahlreichen Lösungsmitteln und in Mischungen aus Lösungsmittel und Fällungsmittel zeigen, daß der Trägheitsradius deutlich von der Zusammensetzung der Θ -Lösungsmittel abhängt (Konformationsänderung). Der Übergang von einer Konformation zur anderen wird jedoch schon weit oberhalb des Θ -Punktes durch eine relativ geringe Menge von Fällungsmitteln ausgelöst. Die Konformationsänderung ist besonders ausgeprägt bei wäßrigen Lösungen, denen man Aceton oder Dioxan zumscht. Aceton bewirkt eine Expansion des Knäuels, Dioxan dagegen eine Schrumpfung, die nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht werden. Die Konformationsänderung wird durch bevorzugte Solvatation bestimmter Gruppen im Makromolekül erklärt.

Auch Messungen in Alkoholen mit verschiedenen langen, unverzweigten Kohlenwasserstoffresten weisen auf eine Veränderung der ungestörten Trägheitsradien mit wachsender Kohlenwasserstoffkette hin. Der direkte Nachweis bereitet allerdings Schwierigkeiten, weil die ungestörten Trägheitsradien nicht mehr mit dem Θ -Trägheitsradius gleichgesetzt werden können.

Bausteinanalyse bei Homo- und Copolymerisaten des Trioxans mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie

K. Burg, Frankfurt/Main-Höchst

Wenn man Homo- und Copolymerisate des Trioxans an einer Platinspirale pyrolysiert und die Produkte sofort gaschromatographisch trennt, erhält man bei einer Pyrolysetemperatur von 1000°C eine Vielzahl von Bruchstücken, die nur sehr schwer zu identifizieren sind. Die Pyrolyse-Gaschromatogramme verschiedener Copolymerisate des Trioxans zeigen