

Fälle der Wolle durch Umsatz mit aromatischen, bifunktionellen Reagentien ebenfalls eine teilweise beträchtliche Stabilisierung gegen beide Strahlenarten erreicht werden konnte. Die beträchtlich geringere chemische Veränderung durch Strahlungsenergie zeigte sich bei der durch Chinon-Behandlung modifizierten Wolle deutlich in einer niederen Alkalilöslichkeit, geringem Tyrosin- und Tryptophan-Abbau und wenig löslichem Stickstoff. Auffällig an der FFDNB-Wolle ist die relativ hohe mechanische Festigkeit (besonders die hohe Naßreißfestigkeit) selbst nach der Neutronen-Bestrahlung. Die Alkalilöslichkeit und der lösliche Stickstoff sind auch hier deutlich verringert. Außerdem lassen die Werte der Wasserdampfsorption und der Cysteinsäure-Bildung in beiden Fällen auf schwächeren Angriff schließen. Die Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle zeigte fast keine Stabilisierung, da vermutlich zu wenig aromatische Brücken eingebaut waren²⁴). Die Chrom-Behandlung der Wolle zeigte ebenfalls keine Wirkung.

Dem Internationalen Wollsekretariat-London, Düsseldorf, danken wir für die Förderung dieser Arbeit, besonders dafür, daß es zweien von uns (E. R. Fritze und H. Pfannmüller) das Arbeiten in Harwell, Berks., England, ermöglicht hat. Mr. R. A. Fairs und Mr. T. Horn vom United Kingdom Atomic Energy Research Establishment sei Dank für ihre freundliche Hilfe bei der Bestrahlung der Proben. Wir danken ferner dem Forschungskuratorium Gesamttextil. Die fasermechanischen Messungen verdanken wir Dr. G. Satlow, die Tyrosin-Analysen und p_H -Messungen Dr. B. Seidel, beide vom Deutschen Wollforschungsinstitut an der T.H. Aachen. Schließlich danken wir Prof. Dr. Wurtzschmitt, BASF, für die S-Analysen.

Eingegangen am 25. März 1957 [A 802]

²⁴) Aus dem Gesamt-Stickstoff-Wert errechnet sich bei der Chinon Wolle etwa eine Aufnahme von 10 % an aromatischem Reagens. Bei der FFDNB-Wolle läßt der Tyrosinumsatz unter Berücksichtigung eines entsprechenden Lysin-Umsatzes etwa ebenfalls 10 % Aufnahme erkennen.

Zuschriften

Reaktion zwischen cyclischen γ - und δ -Ketosäuren und primären Aminen

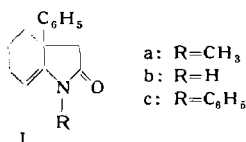
Von Priv.-Doz. Dr. E. BUCHTA
und Dipl.-Chem. E. SCHEFCZIK

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Cycloalkanon-(2)-essigsäuren-(1) reagieren mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen sowie mit Ammoniak unter Austritt von 2 Mol Wasser und Bildung von 4,5-Polymethylenpyrrolonen-(2). Entsprechend geben Cycloalkanon-(2)-propionsäuren-(1) 5,6-Polymethylen-dihydro-pyridone-(2).

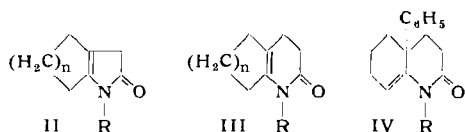
Die Reaktion vollzieht sich leicht und mit sehr guten Ausbeuten, wenn man die Komponenten für sich bzw. unter Zusatz von Methanol oder Wasser im geschlossenen Gefäß erhitzt. An Stelle der freien Säuren können auch deren Enol-lactone oder die Säureester eingesetzt werden.

Wir fanden diese Reaktion, als wir 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) essigsäureäthylester-(1) mit wäßriger Methylamin-Lösung im Einschlußrohr umsetzten. Statt des erwarteten N-Methyl-säureamids isolierten wir das 1-Methyl-9-phenyl- Δ^7 -hexahydro-indolon-(2) (Ia), dessen Konstitution wir durch Überführung in das von W. E. Bachmann und E. J. Fornefeld¹⁾ beschriebene 1-Methyl-9-phenyl- Δ^7 -hexahydroindol beweisen konnten²⁾. Mit Ammoniak



und mit Anilin erhielten wir die analogen Lactame Ib und Ic²⁾.

Die Reaktion ließ sich ohne weiteres auf Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) und Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1), bzw. auf cyclische δ -Ketosäuren wie Cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1), 1-Phenyl-cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1) und 3-Phenyl-cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1) übertragen. So erhielten wir Lactame vom Typ II, III und IV.

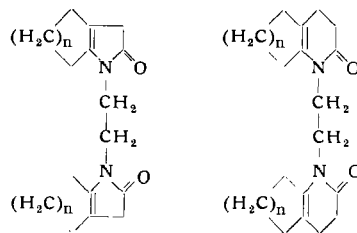


Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Lactame unter Rückbildung der Ausgangsstoffe wieder aufgespalten. Die am Stickstoff substituierten Verbindungen lassen sich mit Lithiumalanat glatt reduzieren. Bei den unsubstituierten Lactamen dagegen verläuft diese Reaktion komplizierter.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 51 [1951].

²⁾ E. Scheffzik, Diplom-Arbeit, Erlangen (experimentell abgeschlossen Ende Juli 1956).

Äthylendiamin reagiert mit cyclischen γ - bzw. δ -Ketosäuren derart, daß beide Amino-Gruppen in je einen Ring eingebaut werden:



Eingegangen am 8. April 1957 [Z 457]

Umsetzungen mit Diphenylphosphin-natrium

Von Dr. W. KUCHEN und Dipl.-Chem. H. BUCHWALD

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T.H. Aachen

Bei Arbeiten über Phenylphosphine¹⁾ fanden wir, daß metallisches Natrium die ätherische Lösung von Tetraphenyldiposphin nach kurzem Sieden intensiv gelb färbte und sich ein feinflockiger orangefarbener Niederschlag bildete. Das Natrium hatte die P—P-Bindung gespalten. Die ätherischen Suspensionen von Diphenylphosphin-natrium sind außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Mit Alkyl- und Arylhalogeniden ergaben sie in ausgezeichneter Ausbeute tert. Phosphine der Zusammensetzung (C₆H₅)₂RP, die mit weiterem Alkylhalogenid in quartäre Phosphoniumsalze [(C₆H₅)₂RR'P]⁺X⁻ und mit 3proz. H₂O₂ in tertiäre Phosphinoxide übergeführt werden konnten.

Isopropylbromid entfärbte die Suspension momentan unter lebhafter Erwärmung und Bildung von NaBr sowie Diphenylisopropylphosphin (farbl. Kristalle, Fp 33 °C, Kp₁₁ = 165 °C). Mit Butylbromid wurde analog Diphenyl-butylphosphin (farbl. Öl, Kp₁₁ = 180–182 °C) und hieraus mit H₂O₂ das Phosphinoxid R₂P(O)C₄H₉ als farblose Nadeln (Fp 95 °C) erhalten. Mit Äthyljodid setzt sich dieses Phosphin glatt zum Diphenyl-butyl-äthylphosphoniumjodid um (farbl. Kristalle, Fp 153 °C). Jodbenzol reagiert mit Diphenylphosphin-natrium leicht zu Triphenylphosphin. Mit Benzylchlorid und Cetyl bromid entstanden zunächst die tert. Phosphine, die bereits durch Luftsauerstoff in die entspr. Phosphinoxide übergeführt wurden (Diphenyl-cetylphosphinoxid: Farblose Nadeln, Fp 80 °C).

Mit (CH₃)₃SiCl bildete (C₆H₅)₂PNa Trimethylsilyl-diphenylphosphin (CH₃)₃Si-P(C₆H₅)₂ als lauchartig riechendes, farbloses Öl (Kp_{1mm} 126–127 °C).

(C₆H₅)₂PH setzt sich ebenfalls mit Natrium oder Kalium in ätherischer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung zu Diphenylphosphinalkali um²⁾, das sich auch bei mehrstündigem Einwirken

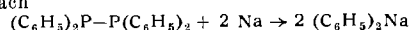
¹⁾ W. Kuchen u. H. Buchwald, diese Ztschr. 68, 791 [1956].

²⁾ S. Walling, A.P. 2437 795 und 2437 797 [1948].

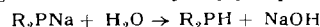
von überschüssigem Natrium auf Diphenylchlorphosphin in siedendem Diisopropyl- bzw. Dibutyläther bildet. Hierbei entsteht zunächst Tetraphenyldiphosphin



welches nach



in Diphenylphosphin-natrium übergeführt wird. Zersetzt man die Alkali-Verbindungen mit Wasser oder Alkohol, so kann man aus ihnen in recht guter Ausbeute Diphenylphosphin nach



gewinnen.

Eingegangen am 12. April 1957 [Z 456]

Versamlungsberichte

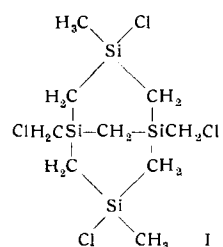
Chemisches Kolloquium Marburg/L.

am 15. Februar 1957

G. FRITZ, Marburg: Über neuere Ergebnisse in der Chemie des Siliciums.

Vollalkylierte Silane wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ sind thermisch wesentlich beständiger als SiH -haltige Alkylsilane. Solche, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, zerfallen kurz oberhalb 400°C und bilden dabei neben flüchtigen Bestandteilen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , SiH_4) höher- und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen, in denen die Silicium-Atome bevorzugt über Si-Si-Bindungen verknüpft sind¹⁾. Bei vollalkylierten Alkylsilanen wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wird der Zerfall erst oberhalb 550°C meßbar. Zersetzt man $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bei 700°C und sorgt dafür, daß die Verweilzeit der Reaktionsprodukte in der Zersetzungszone etwa 2 min beträgt, so erhält man neben flüchtigen Verbindungen (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , SiH_4) höher- und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen. Es konnte eine kristalline Verbindung $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ (Fp = $106-107^\circ\text{C}$) isoliert werden²⁾, die frei von Si-Si- und Si-H-Bindungen ist. In dieser Substanz, die nur cyclisch aufgebaut sein kann, sind alle Si-Atome über Si-C-Si verknüpft. Neben bisher noch nicht vollständig bekannten benzol-löslichen höhermolekularen silicium-organischen Verbindungen, deren geringe reduzierende Eigenschaften auf vereinzelte Si-Si oder Si-H-Bindungen zurückzuführen sind, bildet sich bei der Zersetzung des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ein gelbbraunes durchscheinendes unlösliches Produkt der Zusammensetzung $\text{Si}:\text{C}:\text{H} = 1:2:3$, das frei ist von elementarem Silicium sowie von Si-Si und Si-H-Bindungen. Ganz ähnliche höher und hochmolekulare silicium-organische Verbindungen mit Si-C-Si-Bindungen erhält man aus den chlorhaltigen Alkylsilanen wie CH_3SiCl_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bei deren Zerfall um 800°C . Neben relativ geringen Mengen gasförmiger Produkte bilden sich flüssige Substanzen verschiedener Viscosität, feste schmelzbare benzol-lösliche Stoffe, kristalline sublimierbare Verbindungen, sowie feste unschmelzbare unlösliche Substanzen. Die meisten von ihnen sind aus Si-C-Si-Bindungen aufgebaut. Aus den Zersetzungsprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ konnte bei 110°C und 1 mm Hg eine Verbindung der Zusammensetzung

$\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}_3$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ oder Cl ; $\text{CH}_3 = 4$; $\text{Cl} = 4$] abgetrennt werden. Neben flüssigen und harzartigen Produkten erhält man aus dem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eine in schönen Nadeln kristallisierende farblose benzol-lösliche Verbindung, die oberhalb 200°C sublimiert. Ihre Lösungen zeigen keine reduzierenden Eigenschaften, so daß sie frei von Si-Si- und Si-H-Bindungen ist. Es kommt ihr die Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_{20}$ zu. Aber nur zwei der Cl-Atome sind an Silicium gebunden. Eine lineare Struktur ist durch Zusammensetzung und Eigenschaften ausgeschlossen. Aus sterischen Gründen ist die Strukturformel I am wahrscheinlichsten. Sie läßt sich als Kalottenmodell spannungsfrei aufbauen und gibt die experimentellen Beobachtungen richtig wieder. Das gleiche Grundgerüst müs-



sen wir für den kristallinen Silicium-Kohlenwasserstoff $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ annehmen. Bei der Zersetzung des CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bilden sich ebenfalls kristalline chlorhaltige Silicium-Kohlenwasserstoffe. Auffallend ist, daß man unter den Zersetzungsprodukten teilweise farbige, destillierbare, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen findet. [VB 908]

¹⁾ G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 273, 275 [1953].

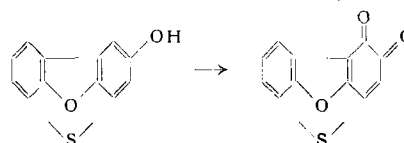
²⁾ G. Fritz u. B. Raabe, ebenda 286, 149 [1956].

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

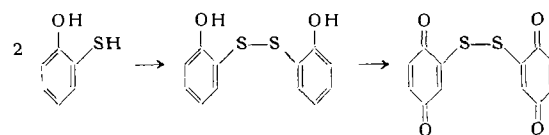
am 13. März 1957

H.-J. TEUBER, Frankfurt a. M.: Oxydationsreaktionen mit Kalium-nitrosodisulfonat.

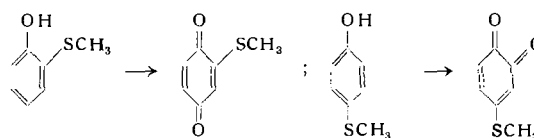
3-Oxy-biphenylenoxyd und 3-Oxy-biphenylensulfid gehen mit 2 Mol Kalium-nitrosodisulfonat in rote o-Chinone über. Das entsprechende Carbazolechinon-(3,4) ist fast schwarz (zarte Prismen).



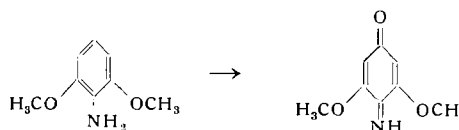
Thiophenole reagieren gewöhnlich zu Diaryldisulfiden. Aus mehrwertigen Thiophenolen erhält man keine „Thiochinone“, sondern polymere Produkte. Monothio-brenzcatechin bildet über die Zwischenstufe des Disulfids das Di-p-chinon (H. Waider):



o- und p-Methyl-mercapto-phenol werden zu einem braunen p- bzw. roten o-Chinon oxydiert. Letzteres zeigt zum Unterschied von anderen o-Benzochinonen im festen Zustand keine Polymerisationsneigung.



2,6-Dimethoxy-anilin liefert aus wäßriger Lösung das gut kristallisierte, gelbe p-Chinonimin, das auffallend beständig ist und durch Vakuumsublimation gereinigt werden kann. Die benachbarten Methoxy-Gruppen beeinträchtigen hier die Hydrolyse der Imino-Gruppe.



[VB 910]

Rundschau

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium ist wie R. W. Schmid und C. N. Reilly mitteilen, unter Verwendung von Äthylenglykol-bis-(β-aminomethyläther)-N,N'-tetraessigsäure (EGTA) möglich. Die Unterschiede in den p_K -Werten der entsprechenden Ca- ($p_K = 10,7$) und Mg- ($p_K = 5,4$) Verbindungen sind so groß, daß es nicht, wie sonst bei der komplexometrischen Bestimmung mit Äthylendiamin-tetraessigsäure, notwendig ist, das Mg als Hydroxyd auszufällen. Bei Beginn der Titration soll der p_H -Wert der mit N,N',N''-Nitrilotriäthanol-Essigsäure gepufferten Probelösung etwa 8,5 betragen. Der Titrationsendpunkt wird potentiometrisch nach Zugabe einer

kleinen Menge Hg-EGTA unter Verwendung einer Quecksilber- und einer Kalomelektrode ermittelt. Die Ca-Bestimmung ist noch bei Anwesenheit der 20fachen Mg-Menge möglich. Das in der Probe vorhandene Mg kann nach Titration der Summe Ca + Mg mit Äthylendiamin-tetraessigsäure aus der Differenz ermittelt werden. (Analytic. Chem. 29, 264 [1957]). —Bd. (Rd 576)

Phosphoreszenzmessung als analytisches Verfahren wird von R. J. Keirs, R. D. Britt und W. E. Wentworth vorgeschlagen. Zahlreiche organische Substanzen phosphoreszieren, wenn sie bei tiefen Temperaturen nach Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel in