

Falle 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 modifizierte 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 waren<sup>24)</sup>. 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]

<sup>24)</sup> 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 $\gamma$ - und $\delta$ -Ketosäuren und primären Aminen

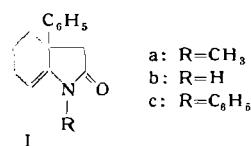
Von Priv.-Doz. Dr. E. BUCHTA  
und Dipl.-Chem. E. SCHEFCZIK

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-Polymethylen-pyrrolonen-(2). Entsprechend geben Cycloalkanon-(2)-propionsäuren-(1) 5,6-Polymethylen-dihydro-pyridone-(2).

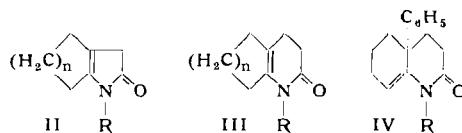
Die Reaktion vollzieht sich leicht und mit sehr guten Ausbeuten, wenn man die Komponenten für sich bzw. unter Zusatz von Methanol oder Wasser im geschlossenen Gefäß erhitzt. An Stelle der freien Säuren können auch deren Enol-lactone oder die Säureester eingesetzt werden.

Wir fanden diese Reaktion, als wir 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) essigsäure-äthylester-(1) mit wässriger Methylamin-Lösung im Einschlußrohr umsetzten. Statt des erwarteten N-Methyl-säureamids isolierten wir das 1-Methyl-9-phenyl- $\Delta^7$ -hexahydro-indolon-(2) (Ia), dessen Konstitution wir durch Überführung in das von W. E. Bachmann und E. J. Fornefeld<sup>1)</sup> beschriebene 1-Methyl-9-phenyl- $\Delta^7$ -hexahydroindol beweisen konnten<sup>2)</sup>. Mit Ammoniak



und mit Anilin erhielten wir die analogen Lactame Ib und Ic<sup>2)</sup>.

Die Reaktion ließ sich ohne weiteres auf Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) und Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1), bzw. auf cyclische  $\delta$ -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.

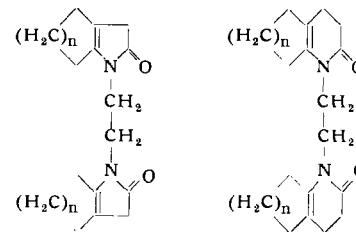


Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Lactame unter Rückbildung der Ausgangsstoffe wieder aufgespalten. Die am Stickstoff substituierten Verbindungen lassen sich mit Lithiumalanat glatt reduzieren. Bei den unsubstituierten Lactamen dagegen verläuft diese Reaktion komplizierter.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 51 [1951].

<sup>2)</sup> E. Schefczik, Diplom-Arbeit, Erlangen (experimentell abgeschlossen Ende Juli 1956).

Äthylendiamin reagiert mit cyclischen  $\gamma$ - bzw.  $\delta$ -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 Phenylphosphine<sup>1)</sup> fanden wir, daß metallisches Natrium die ätherische Lösung von Tetraphenyl-diphenylphosphin nach kurzem Sieden intensiv gelb färbte und sich ein feinflockiger orangegelber 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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>RP, die mit weiterem Alkyllhalogenid in quartäre Phosphoniumsalze [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>RR'P]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> und mit 3 proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in tertiäre Phosphinoxyde übergeführt werden konnten.

Isopropylbromid entfärbte die Suspension momentan unter lebhafter Erwärmung und Bildung von NaBr sowie Diphenyl-isopropylphosphin (farbl. Kristalle, Fp 33 °C, Kp<sub>11</sub> = 165 °C). Mit Butylbromid wurde analog Diphenyl-butylphosphin (farbl. Öl, Kp<sub>11</sub> = 180–182 °C) und hieraus mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> das Phosphinoxyd R<sub>2</sub>P(O)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 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 Cetylchlorid entstanden zunächst die tert. Phosphine, die bereits durch Luftsauerstoff in die entspr. Phosphinoxyde übergeführt wurden (Diphenyl-cetylphosphinoxyd: Farblose Nadeln, Fp 80 °C).

Mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl bildete (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PNa Trimethylsilyl-diphenylphosphin (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als lauchartig riechendes, farbloses Öl (Kp<sub>1mm</sub> 126–127 °C).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH setzt sich ebenfalls mit Natrium oder Kalium in ätherischer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung zu Diphenylphosphinalkali um<sup>2)</sup>, das sich auch bei mehrstündigem Einwirken

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

<sup>2)</sup> S. Walling, A.P. 2437795 und 2437797 [1948].