

und röntgenographische Untersuchungen von in Stufen von 100 °C geglühten Proben bestätigten dies. Entsprechende Untersuchungen an einem ebenso behandelten, natürlichen Sodalith ergaben gute Übereinstimmung, die Umwandlung zum Nephelin setzte jedoch erst oberhalb 1100 °C ein.

Hier nach entsteht beim Aufschluß von  $\text{SiO}_2$ -haltigen Bauxiten nach dem Bayer-Verfahren kein Natrolith, sondern eine Verbindung, die chemisch und in ihrem Gitter den Mineralen der Sodalith-Gruppe sehr ähnlich ist. Wie aus den Versuchen 1 und 4 hervorgeht, bildet sie sich wahrscheinlich erst über eine Lösungsphase. Wir nehmen an, daß an Stelle der bei den Mineralen der Sodalith-Gruppe in Gitterzwischenräumen eingelagerten Cl- bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen<sup>2)</sup> bei der beim Bayer-Aufschluß von Bauxit entstehenden Verbindung OH-Ionen in die Gitterzwischenräume eintreten. Wir stützen unsere Annahme auf die Beobachtung, daß bei der Erhitzung von natürlichem Sodalith, der 7,1% Cl aufwies, die Probe ab 400 °C praktisch frei von Chlor war, während das Gitter sich in keiner Weise verändert hatte. Ein Ersatz der Cl- bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen durch OH-Ionen ohne Veränderung des Aluminium-silicat-Gerüstes des Gitters wäre mithin ohne Schwierigkeiten verständlich.

Eingegangen am 28. September 1957 [Z 519]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> Fulda — Giersberg: Tonerde und Aluminium, Bd. 1, Berlin 1951. — <sup>2)</sup> Barth, Z. Kristallographie 83 [1932].

## Über cyclische Disulfide<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL  
und Dipl.-Chem. H. GRÄFJE<sup>2)</sup>

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Bei der Verwendung cyclischer Thiosulfinsäureester zu Umsetzungen in der Keratinchemie fanden wir, daß das 1,2-Dithia-cyclohexan (1,2-Dithian) weit weniger reaktionsfähig als der entspr. Fünfring ist und das reaktionsträgste „diprimäre“ Disulfid dieser Art darstellt. Dies war der Literatur nach nicht zu vermuten<sup>3)</sup>. Wir haben daher zum Vergleich einige weitere

1,2-Dithia-cycloalkane  $(\text{CH}_2)_n$  dargestellt und genauer definiert:

1,2-Dithia-cyclo-	Fp °C <sup>4)</sup>	Kp bzw. Sblmp. °C <sup>4)</sup>	n <sup>25</sup> D
-hexan (6) <sup>5)</sup> ....	30,8–31,5	30–40/25 mm	1,5981 <sup>6)</sup>
-heptan(7) .....	—	82/14 mm	1,5720
-octan(8) .....	—	65,5/2 mm	1,5698
-nonan(9) .....	—	86–89/2 mm	1,5642
-dekan(10) ....	15–18	107–110/2 mm	1,5461
-dodekan(12) ...	40–42	55–60/0,1 mm	1,5405
-pentadekan(15)	57–60	—	—

Der ausgezeichnet kristallisierende, charakteristisch etwas terpenartig riechende Sechsring<sup>7)</sup> bildete sich bei der Oxydation des entspr. Dimercaptans<sup>8)</sup> in nahezu quantitativer, der Siebenring in nur etwa 30 proz. Ausbeute. Die anderen Verbindungen waren nur durch Anwendung des „Verdünnungsprinzips“ zu erhalten (Zusfluß der Lösung des Dimercaptans zu einer ätherischen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung). Die Ausbeuten schwankten, da bei der Aufarbeitung der Ansätze teilweise bereits Polymerisation eintrat.

Bemerkenswert ist die gelbe Farbe von 9-, 10- und 12-Ring. Sie ist allerdings beim Neunring sehr schwach und auch bei den anderen Verbindungen wird die auffällige, tiefe Farbigkeit der fünfgliedrigen cyclischen Disulfide nicht erreicht.

Auch diese Untersuchungen erfreuten sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den „Fonds der Chemischen Industrie“.

Eingegangen am 21. August 1957 [Z 521]

<sup>1)</sup> I. Mitteilung. — <sup>2)</sup> Vgl. Diss. H. Gräfje, T. H. Hannover 1957. — <sup>3)</sup> Vgl. J. G. Affleck u. G. Dougherty, J. org. Chemistry 15, 865 [1950]; vgl. auch A. Lüttringhaus u. K. Hägele, diese Ztschr. 67, 304 [1955]. — <sup>4)</sup> Die Fp wurden mit dem Heiztischmikroskop nach Kofler bestimmt, die Kp sind unkorrigiert. — <sup>5)</sup> In Klammern Zahl der Ringglieder. — <sup>6)</sup> n<sup>25</sup><sub>D</sub> = 1,5750. — <sup>7)</sup> Vgl. auch J. A. Bartrop, P. M. Hayes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 76, 4348 [1954]. — <sup>8)</sup> Wir verwendeten hierzu das tert. Butylhydroperoxyd.

## Heptakis-cyclo-e-aminocaproyl.

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN  
und cand. chem. J. KUNDE\*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der T. H. Aachen

In Fortführung früherer Arbeiten<sup>1)</sup> zur Synthese der Verbindungen  $[\text{Cap}_n]_7$  ( $\text{Cap} = -\text{HN}[\text{CH}_2]_5\text{CO}-$ ) nach der Azidmethode, die bis zum Hexameren mit Ausnahme des Trimeren analysesrein bereits vorlagen, konnten nun das Trimere und Heptamere synthetisiert werden.

a)  $[\text{Cap}_3]$ : Das nach E. Rexroth<sup>2)</sup> dargestellte  $Z-[\text{Cap}]_3\text{NH}_2$  ( $Z = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCO}-$ ) wurde decarbobenzoyliert und in das Azid übergeführt. Die innermolekulare Aminolyse des Amino-oligamid-azids gelang nach Sheehan und Richardson<sup>3)</sup> in Wasser. Das cyclische Trimere ist in vielen Lösungsmitteln so gut löslich, daß es sich nur unzureichend umkristallisieren läßt. Die Reinigung wurde mit Hilfe von Ionenaustauschern (Dowex 50 und Amberlite IRC 410) erreicht. Das Präparat lieferte richtige C–H–N-Analysen; Fp 247 °C; Ausbeute 55 % der Theorie bezogen auf das Z-Hydrazid, wenn man die Ausbeute der Azidierung zu 70 % ansetzt.

b)  $[\text{Cap}_7]$ : Aus  $Z-[\text{Cap}]_3\text{OH}$ <sup>4)</sup> und  $\text{HCl}\cdot\text{HN}[\text{Cap}_4]\text{OMet}$  (Fp 171 °C) wurde  $Z-[\text{Cap}]_7\text{OMet}$  (Fp 182 °C) dargestellt. Aus diesem Ester wurde durch Hydrazinolyse  $Z-[\text{Cap}]_7\text{NH}_2$  gewonnen (Fp 192 °C). Das nach Abspaltung der Carbobenzoxy-Gruppe erhaltenen Aminohydrazid-hydrobromid wurde azidiert. Das Amino-oligamid-azidhydrobromid war in Wasser unlöslich. Daher wurde die Lösung der Verbindung in Ameisensäure in den Verdünnungsansatz gegeben und nachträglich der p<sub>H</sub>-Wert auf 8 eingestellt. Die Verbindung lieferne stimmende C–H–N-Werte; Fp 236 °C; Ausbeute 36 % der Theorie.

Die Kratky-Kleinwinkelauflaufnahme zeigte deutliche Reflexe, die sich als 1. und 2. Ordnung einer Identitätsperiode von 60,3 Å indizieren lassen. Diese entspricht der doppelten Länge der zur Doppelkette gestreckten Moleköl. Es scheint das cyclische Heptamere in Kristallbau und Schmelzpunkt dem linearen gestreckten Oligomeren  $\text{H}[\text{Cap}]_7\text{OH}$  mit  $n > 5$  ähnlicher zu sein als den Ringmolekülen  $[\text{Cap}_n]$ ,  $n < 6$ . Ähnliches war in der Reihe der cyclischen Oligamide aus Nylon<sup>5)</sup> beobachtet worden. Das Cycloamid vom Fp 266–268 °C ergab ein ähnliches Debye-Scherrer-Röntgenogramm wie Nylonpulver und einen Langperiodenreflex bei 38–39 Å.

Eingegangen am 15. Oktober 1957 [Z 518]

\*) Aus der Diplomarbeit J. Kunde, Heidelberg 1957. — 10. Mitt. über Oligomere vom Polyamid- und Polyesterotyp. — 9. Mitt. vgl. H. Zahn u. H. Determann, Chem. Ber. 90, [1957]. — <sup>1)</sup> H. Determann, Diplomarbeit Heidelberg 1957; H. Zahn diese Ztschr. 69, 239 [1957]; H. Zahn u. H. Determann, Chem. Ber. 90, 2176 [1957]. — <sup>2)</sup> E. Rexroth, Dissertation Heidelberg 1955. — <sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954]. — <sup>4)</sup> D. Hildebrand, Dissertation Heidelberg [1957]. — <sup>5)</sup> H. Zahn, P. Miró u. F. Schmidt, Chem. Ber. 90, 1411 [1957].