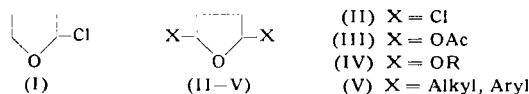
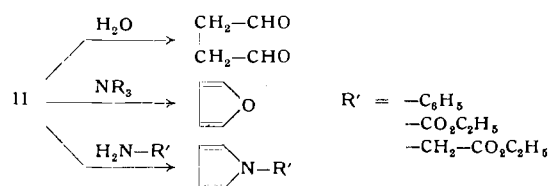


Chlor-tetrahydrofurans (I) und des bisher unbekannten 2.5-Dichlor-tetrahydrofurans (II, X = Cl; $K_{p10} \sim 65^\circ\text{C}$). II ist sehr reaktionsfähig, unbeständig und reizt die Schleimhäute stark.



Durch Umsetzung mit Natriumacetat bzw. -alkoholat erhält man daraus die 2.5-Diacetoxy- (III, X = OAc; $K_{p8} \sim 123-125^\circ\text{C}$) bzw. 2.5-Dialkoxy-Derivate (IV, X = OR), während man mit Grignard-Verbindungen glatt 2.5-Dialkyl- bzw. 2.5-Diaryl-tetrahydrofurane (V, X = Alkyl, Aryl) bekommt.

Saure Hydrolyse von II gibt Succindialdehyd (Ausbeute 70 % als Oxim), während man mit tertiären Aminen unter HCl-Abspaltung zum Furan kommt.



Erwärmt man II mit Überschuß an prim. Amin (oder einer Verbindung mit prim. Amino-Funktion), so tritt Abspaltung von Wasser und HCl ein, und es entsteht das entspr. Pyrrol.

Eingegangen am 14. März 1960 [Z 892]

¹⁾ DDRP und DBP. angemeldet — ²⁾ I.G.-Farbenindustrie A.G., W. Reppe u. H. Kröper, DRP. 703956 [1941]. — ³⁾ H. Normant, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 228, 102 [1949].

Stereospezifische basenkatalysierte Umlagerungen einer endständigen Doppelbindung

Von Prof. Dr. S. HÜNIG und Dipl.-Chem. G. ECKARDT

Chemisches Institut der Universität Marburg

Die Untersuchung der Varentrapp-Reaktion am Beispiel der Δ^{10} -Undecylensäure (I) hat gezeigt, daß in alkalischen Lösungen bei 180–250 °C die Doppelbindung in die Kette wandert, wobei die Bildung von Δ^9 -Undecylensäure (II) besonders rasch erfolgt¹⁾. Unter den Bedingungen der modifizierten Wolff-Kishner-Reduktion erleidet I mit KOH (1:6) in Diäthylenglykol²⁾ oder Triäthanolamin³⁾ bei 200 °C ebenfalls Isomerisierung, und zwar nach 5 bis 16 h etwa zu 50–80 %. Diese Isomerisierung ist bisher bei der Reduktion langkettiger ω -ungesättigter Ketosäuren mit Hydrazinhydrat⁴⁾ nicht beachtet worden. Die gebildete Δ^9 -Säure II besteht laut Gaschromatogramm und IR-Spektrum aus einem Gemisch von cis- und trans-II im Verhältnis $\sim 4:1$. Da sich die beiden Stereoisomeren unter den Versuchsbedingungen praktisch nicht isomerisieren, liegt eine eindeutige Bevorzugung der energiereicheren cis-Form vor. Dieses unerwartete Ergebnis der basenkatalysierten Umlagerung ist bisher für hydroxyl-haltige Lösungsmittel noch nicht beschrieben worden. Jedoch wird Buten-1 durch feinstverteiltes Natrium ebenfalls vorwiegend zu cis-Buten-2 isomerisiert⁵⁾.

Eingegangen am 14. März 1960 [Z 893]

¹⁾ A. Lüttringhaus u. W. Reif, Liebigs Ann. Chem. 618, 221 [1958]. — ²⁾ Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946]. — ³⁾ P. D. Gardner, L. Rand u. G. R. Haynes, ebenda 78, 3425 [1956]. — ⁴⁾ Beispiele finden sich bei H. Stetter, Angew. Chem. 67, 769 [1955]; R. Kapp u. A. Knoll, J. Amer. chem. Soc. 65, 2062 [1943]; R. E. Bowman u. W. D. Fordham, J. chem. Soc. [London] 1952, 3945. — ⁵⁾ W. O. Haag u. H. Pines, J. org. Chemistry 23, 328 [1958]; J. Amer. chem. Soc. 82, 387 [1960].

Reduktion schwer löslicher Polyamide und Polypeptide mit LiAlH₄

Von Prof. Dr. H. ZAHN¹⁾ und Dr. A. GLEISSNER²⁾

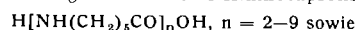
Deutsches Wollforschungsinstitut an der T.H. Aachen

Lineare Oligomere vom Polycaprolactam-Typ sowie das Polymere selbst lassen sich glatt und in Ausbeuten von 87 bis 97 % in lineare Polyhexamethylenamin-alkohole überführen, wenn man die zu reduzierende Substanz in möglichst wenig „verbotenem“ Lösungsmittel (10-proz. salzsaures Äthanol, Ameisensäure, Dimethylformamid, 60-proz. wäßrige LiBr-Lösung) löst und in kleinvolumigen Tropfen einer LiAlH₄-Tetrahydrofuran-Lösung zu-

setzt und anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Wir erhielten die linearen Polyhexamethylen-aminoalkohole



aus den linearen Oligoamiden der ϵ -Aminocapronsäure³⁾



die N α -Methyl-Derivate $\text{CH}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_6]\text{OH}$ ($n = 1-9$) aus den Carbobenzoxy-oligo-aminocapronsäuren $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$, ($n = 1-9$).

Die neuen Polyaminoalkohole sind weiße, flockige und feinkristalline Substanzen, welche je —NH-Gruppe $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser enthalten und zwischen 60 und 90 °C schmelzen.

Auch technisches, oligomeren-freies Polycaprolactam-Pulver konnte in einen Polyaminoalkohol überführt werden.

Das Tetrapeptid Gly-Ala-Gly-Ala lieferte einen Tetra-aminoalkohol in 91 % Ausbeute. Schließlich wurde das kristalline Polypeptid aus Seidenfibroin⁴⁾ glatt nach der neuen Methode reduziert.

Beispiel: 4 g $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ werden in 5 ml 10-proz. salzsaurem Äthanol gelöst und durch eine Injektionsnadel (0,6–1,0 mm lichte Weite) in die Lösung von 7 g LiAlH₄ (2-facher Überschuß) in 300 ml getrocknetem und über LiAlH₄ destilliertem Tetrahydrofuran eingetropft. Hierauf erhitzt man 12 h unter Rückfluß, zersetzt mit 30 % NaOH, dekantiert die Tetrahydrofuran-Schicht, filtriert und destilliert ab. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und mit einer acetonischen Lösung von Oxalsäure versetzt. Das Di-Oxalat des $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ fällt in einer Ausbeute von 97 % aus.

Eingegangen am 12. März 1960 [Z 896]

¹⁾ Vorgetr. beim Makromolekularen Kolloquium, Freiburg, 10. bis 12. 3. 1960. — ²⁾ Aus der Dissertation A. Gleissner, T.H. Aachen 1958. — ³⁾ H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957]; 92, 1963 [1959]. — ⁴⁾ B. Drucker u. S. G. Smith, Nature [London] 165, 196 [1950].

Flüssiges SO₂ als Lösungsmittel bei IR-Untersuchungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. HOYER

Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Für die Infrarotspektroskopie mangelt es besonders an polaren Lösungsmitteln. Diese Lücke kann durch Heranziehung des flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel, das viele Verbindungen gut löst, wenigstens teilweise geschlossen werden. Es wird bei Zimmertemperatur in einer einfach gebauten, druckfesten Küvette mit direkt angesetztem Vorratskölbchen für die zu untersuchende Lösung verwendet.

Flüssiges Schwefeldioxyd hat im Steinsalz-Bereich vier Absorptionsstellen, und zwar zwei sehr starke Banden bei $\sim 7,5 \mu$ und $\sim 8,7 \mu$, ferner zwei schwächere bei 4,06 μ und 4,38 μ . In den wichtigen Regionen der XH-Valenzschwingungen, der Valenzschwingungen der Dreifach- und Doppelbindungen sowie der γ -Schwingungen der Aromaten ist die IR-Spektroskopie der Schwefeldioxyd-Lösungen ungestört möglich. Die quantitative Analyse von in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Verbindungen, ist ebenso genau möglich wie in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei der Herstellung der notwendigen Lösungen definierter Konzentration empfiehlt sich jedoch nicht die volumetrische Methode, sondern das Abwiegen des in die Küvettenanordnung einkondensierten Lösungsmittels.

Die IR-Spektren zeigen, daß Wasser in SO₂ (0,86 % bei 20 °C) im wesentlichen monomolekular ist und nicht bimolekular, wie man bisher annahm. Die beginnende Assoziation ist erkennbar. Wasser in SO₂ läßt sich auch bei Konzentrationen von Tausendstelprozenten mit Hilfe der Banden seiner Valenzschwingungen und seiner Deformationsschwingung IR-spektroskopisch bestimmen. Der IR-spektroskopische Wassernachweis ist empfindlicher als der chemische mit Kobaltrhodanid.

Schwefeldioxyd bildet keine Wasserstoff-Brücken mit gelösten Stoffen. Wie in CCl₄ existieren auch andere hydroxyl-haltige Verbindungen als Wasser bei hoher Verdünnung in monomere Zustand und assoziieren bei höheren Konzentrationen. Bei vergleichbaren Konzentrationen sind die Assoziationsgrade in SO₂ jedoch geringer. Starke innere Wasserstoff-Brücken wie in o-Nitrophenol und Salicylaldehyd werden durch SO₂ nicht getrennt.

Die IR-Spektroskopie gelöster Salze ist möglich. So ließen sich die IR-Spektren homogener Lösungen von Ammonrhodanid, Diaquo-dirhodanokobaltat-(II) und Reineckesalz aufnehmen.

Die π -Komplexbildung mit SO₂ hat leichte Bandenverschiebungen in den Spektren der Elektronendonatormoleküle zur Folge. SO₂ verändert den Gesamtcharakter gelöster Verbindungen nach den bisherigen Erfahrungen jedoch nicht.

Eingegangen am 15. März 1960 [Z 898]