

α - und ω -Aminoacyl-lactame werden aus den Cbo-amino-säurechloriden und Caprolactam bzw. Pyrrolidin mit tert. Amin in Äther oder Tetrahydrofuran und Abspaltung des Cbo-Restes mit HBr/Eisessig oder H_2/Pd in salzsaurer Lösung erhalten. N-(ϵ -Aminocaproyl)-caprolactam liefert unter innermolekularer Aminolyse 2 Mol Caprolactam und kein Cyclo-diamid; N-Glycyl-caprolactam gibt unter Wasserabspaltung 5-Oxo-1.2-pentamethylen-imidazolin [3].

I zeigt wie Glycinanhydrid im IR-Spektrum keine Amid-II-Bande im Gegensatz zu den größeren Cyclo-diamiden. Daraus und aus seiner leichten Hydrolysierbarkeit ergibt sich die cis-Konfiguration der Amidgruppen. Die „Sprungstelle“ zu den trans-Amiden liegt also wie bei den Lactamen [4] zwischen 8- und 10-Ring (II). Die Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der ringhomologen Cyclo-diamide (Tab. 2) wurden erörtert (kompakter Bau, intermolekulare H-Brücken bei III, höhere Werte bei ungerader Zahl an CH_2 -Gruppen); bei polymerhomologen Ringamiden der Aminobuttersäure und Aminocaprinsäure bis zu den Hexameren schmelzen die geradgliedrigen Ringe höher als die benachbarten ungeradgliedrigen.

Aus Nylon 7, 8 und 9 wurden die entsprechenden Cyclo-diamide durch Methanol-Extraktion und Vakuumsublimation in ca. 1-proz. Ausb. isoliert. Die polymerhomologen Reihen der Cyclo-mono- bis -nonaamide von Nylon 6 und der Cyclo-mono-bis-tetraamide von Nylon 66 lassen sich chromatographisch in einem neuen Gemisch aus Essigester/Aceton/Wasser auftrennen.

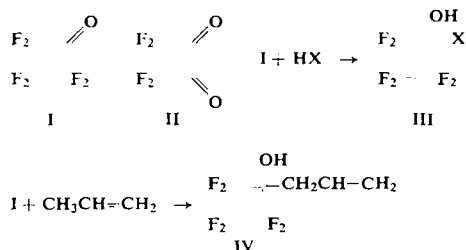
Chromatographisch wurden bei 260°C unter Feuchtigkeitsschluß folgende reversible Umamidierungen zwischen Ringamiden der ϵ -Aminocaprinsäure nachgewiesen: 1. Herausspaltung von Caprolactam unter Bildung des nächst niederen Ringamids, 2. Addition zum doppelt so großen Ringamid. Solche Reaktionen spielen bei der Caprolactam-Polymerisation wegen ihrer geringen Geschwindigkeit jedoch kaum eine Rolle. [VB 619]

Perfluor-cyclobutanone

D. C. England, Wilmington, Del. (USA)

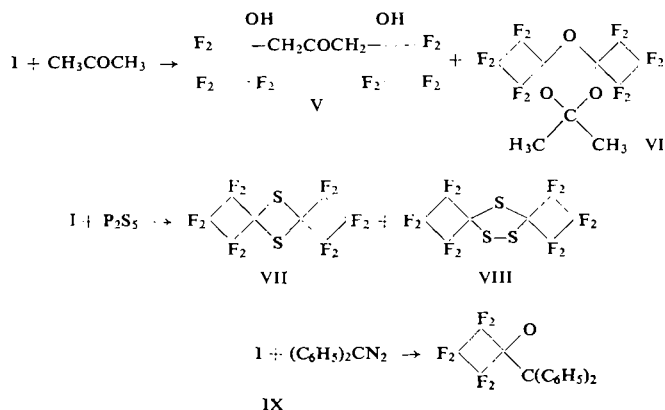
Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/L. und Marburger Chemische Gesellschaft, am 7. Juli 1962

Die Ketone I (schwach gelb, C=O-Frequenz bei 5,4 μ) und II (blau) [5] zeigen ungewöhnliche Reaktionen, die auf eine extreme Polarisierung der Carbonylgruppe zurückgehen. I lagert Halogenwasserstoffe zu destillierbaren α -Halogenalkoholen (III) an [6] und geht zahlreiche elektrophile Substitutionen ein, z. B. mit Propylen zu IV. Benzol wird bei Zimmertemperatur in Gegenwart von $AlCl_3$ substituiert; Aromaten mit elektronenliefernden Substituenten (Toluol, Anisol) benötigen keinen Katalysator.

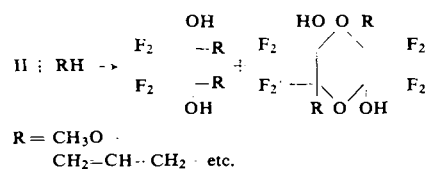


Mit Aceton bildet sich neben dem Substitutionsprodukt V das gemischte Trioxan VI. Die Umwandlung von I in das entsprechende Thioketon mit P_2S_5 gelang nicht, statt dessen

entstanden die Sulfide VII und VIII. Mit Diazoverbindungen (auch solchen, die mit normalen Ketonen nicht reagieren, z. B. Diphenyldiazomethan) liefert I Epoxyde (z. B. IX).



Die Struktur von II wird durch Spaltung zu $HCF_2 - CF_2 - CO_2H$ belegt. Die langwellige Absorption von II (λ_{max} um 650 m μ , $\epsilon = 12$) erklärt sich wahrscheinlich durch die erzwungene cis-Anordnung der Carbonylgruppen. Die Reaktionen von II entsprechen denen von I, jedoch entstehen häufig 1,4-Dioxane als Nebenprodukte:



[VB 622]

Kinetik von Reaktionen des dreiwertigen Chroms

R. E. Hamm, Salt Lake City/USA

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, Stuttgart, am 12. Juli 1962

Vortr. diskutierte die Kinetik von Reaktionen des Dioxalato-diaquo-chromat(III)-Ions, das nach Untersuchungen von Werner [1] in einer cis- und einer trans-Form existiert. Läßt man eine wäßrige Lösung langsam auskristallisieren, so erhält man normalerweise die trans-Form, und zwar deshalb, weil diese weniger löslich ist. Primär ist jedoch in der Lösung die cis-Form vorhanden, wie man zeigen kann, wenn man die wäßrige Lösung in Alkohol eingießt. Läßt man die cis-Form mit einem Mol Hydroxyl-Ionen pro Mol reagieren, so erhält man Dioxalato-hydroxo-aquo-chromat(III), welches unter Ausbildung einer Diol-Bindung ein dimeres Ion ergibt. Die Kinetik dieser Dimerisation wurde spektralphotometrisch untersucht. Die Meßdaten lassen sich am besten durch folgenden Mechanismus deuten: Ein Wasser-Molekül dissoziiert aus dem Komplex ab, und die fünfbindige Zwischenstufe reagiert unter Ausbildung einer ol-Bindung mit einem zweiten Molekül [2]. Der angenommene Mechanismus erklärt alle Meßdaten einschließlich der beobachteten Induktionsperiode.

Auch die trans-cis-Isomerisierung des Dioxalato-diaquo-chromat(III)-Ions wurde kinetisch untersucht. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung bezüglich des Komplex-Ions und ist zwischen $pH = 2$ und $pH = 7$ vom pH unabhängig [3]. Eine Berechnung der Energie, die zur Erreichung der möglichen Übergangszustände in diesem Molekül benötigt wird, zeigt, daß als Übergangszustand wahrscheinlich eine trigonale

- [3] S. Petersen u. E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. 623, 166 (1959).
 [4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957).
 [5] D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 2205 (1961).
 [6] S. Andreades u. D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 4670 (1961).

- [1] A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 406, 261 (1914).
 [2] D. M. Grant u. R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 78, 3006 (1956).
 [3] R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 75, 609 (1953).

Bipyramide (Koordinationszahl 5) auftritt, die durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht [4].

Die cis-Form sollte in optischen Isomeren auftreten. Vortr. diskutierte Methoden zur Isolierung des *d*- und des *l*-Isomeren. Die erwähnten Rechnungen machen es wahrscheinlich, daß die Racemisierung nach einem sehr ähnlichen Mechanismus wie die trans-cis-Isomerisierung abläuft. Die Untersuchung der Racemisierungsgeschwindigkeit zeigt, daß dies zutrifft, da die Racemisierung gleichfalls von der Wasserstoff-

[4] R. E. Hamm, R. Kollrack, G. L. Welch u. R. H. Perkins, J. Amer. chem. Soc. 83, 340 (1961).

ionen-Konzentration zwischen $pH = 2$ und 7 unabhängig ist. Es wurde gefunden [5], daß sowohl die trans-cis-Isomerisierung als auch die Racemisierung bei pH -Werten unter 2 rascher verlaufen. Eine sorgfältige Untersuchung der Racemisierungsgeschwindigkeit zwischen $pH = 0$ und 2 ergibt, daß eine Konkurrenzreaktion vorliegt, die der Wasserstoffionen-Konzentration proportional ist. Der Mechanismus dieser Reaktionen wurde auf Grund von Angaben diskutiert, die zeigen, daß gewisse Metall-Ionen die Racemisierung von Metallchelaten katalysieren. [VB 609]

[5] H. L. Schläfer, Privatmitteilung (trans-cis-Isomerisierung).

RUNDSCHAU

Die Verteilung von Arsen in Napoleons Haaren studierten Hamilton Smith, S. Forshufvud und A. Wassén. Schon 1961 hatten sie einen abnorm hohen Arsengehalt (10,4 ppm; normal 0,8 ppm) in einer Probe festgestellt. Die neue Haarprobe stammt aus altem Schweizer Familienbesitz und wurde, wie die beigegebenen Schriftstücke zeigen, vom letzten Kammerdiener Napoleons anlässlich der Abnahme der Totenmaske abrasiert. Die aktivierungsanalytische Untersuchung eines 13 cm langen Haares – das entspricht dem letzten Lebensjahr – ergab, daß Napoleon im Zeitraum von 4 Monaten, beginnend 8 Monate vor seinem Tode, überdurchschnittlich Arsen aufgenommen hat. / Nature (London) 194, 725 (1962) / –Ge. [Rd 274]

Butadien-1.3 reagiert mit aktivem Stickstoff (hergestellt aus hochreinem N_2 durch elektrische Entladung bei 1–3 Torr) zu einer Vielzahl von Verbindungen, darunter (durch Gaschromatographie und IR-Spektrum identifiziert): Pyrrol, cis- und trans-Crotonnitril, cis- und trans-1-Cyanbutadien-1.3, 3-Cyanbuten-1, cis- und trans-1-Cyanpenten-3, Acetylen, Propylen, Cyanwasserstoff und zu polymerem Material, $(C_4H_6N)_x$, sowie weiteren noch nicht identifizierten Substanzen. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in der Gasphase ausgeführt; sie verläuft exotherm. Aus der geringen Abhängigkeit der Ausbeute an C_4N -, C_5N und C_6N -Produkten vom Partialdruck der Komponenten schließt man auf ein gemeinsames N-haltiges Primärprodukt. / A. Tsukamoto et al., J. Amer. chem. Soc. 84, 1601 (1962) / –Gä. [Rd 284]

Eine akustische Methode zur Temperaturmessung wird von J. H. Apfel angegeben. Sie beruht auf der Messung der Schallgeschwindigkeit in einem Gas, die in einfacher Beziehung zur Temperatur steht. Ein mit He gefüllter zylindrischer Hohlraum mit Graphitwandung wird in akustische Resonanz gebracht und die Resonanzfrequenz gemessen. Erzeugung und Empfang der Schallwellen (unter 10 kHz) geschieht in größerer Entfernung vom Meß-Hohlraum. Daher eignet sich die Methode besonders für die Temperaturmessung in der Umgebung von Kernreaktoren; sie wurde für Temperaturen bis etwa $1000^\circ C$ erprobt. / Rev. Scient. Instruments 33, 428 (1962) / –Hz. [Rd 276]

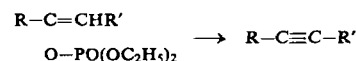
Eine neuartige kontinuierliche Lichtquelle für den Spektralbereich vom Sichtbaren bis ins ferne Ultraviolett (80 \AA) beschreiben Germaine Balloffet, J. Romand und J. Kieffer. Es handelt sich um einen Vakuumfunken mit drei Elektroden, von denen eine als Zündelektrode fungiert. Die Entladungsenergie wird von einem Kondensator hoher Spannung (25 kV) geliefert; die Selbstinduktion des Stromkreises muß möglichst gering sein, so daß sich hohe Entladungsströme ergeben. Das Licht wird direkt von der Anode oder in ihrer unmittelbaren Nähe emittiert, seine Intensität wird mit höherer Ordnungszahl des Anodenmetalls größer; die besten Ergebnisse liefert Uran. Auch Röntgenemission wurde beobachtet. / Spectrochim. Acta 18, 791 (1962) / –Hz. [Rd 277]

Zwei langlebige Komplexe bei bimolekularen Reaktionen von positiven Ionen mit Molekülen im Massenspektrometer fand A. Henglein. Die Theorie der chemischen Reaktionskinetik fordert bekanntlich die Bildung von „aktivierten“ Komplexen, die nach bestimmter Lebensdauer in die Reaktionsprodukte zerfallen. Solche Komplexe lassen sich mit dem Massenspektrometer feststellen, wenn ihre Lebensdauer die Flugzeit von 10^{-6} sec überschreitet. Die Komplexe $(C_6H_6N_2^+)^*$ aus $C_3H_3N^+ + C_3H_3N$ (Acrylnitril) und $(C_{12}H_{11}^+)^*$ aus $C_6H_5^+ + C_6H_6$ sowie einige ihrer Dissoziationsprodukte wurden beobachtet. Die Lebensdauer der Komplexe sinkt erwartungsgemäß mit steigender relativer kinetischer Energie und mit der Anregungsenergie der Reaktionspartner. / Z. Naturforsch. 17a, 44 (1962) / –Jb. [Rd 273]

Die Dicke thermisch erzeugter Oxydschichten bestimmte R. C. Menard optisch. Man läßt linear polarisiertes Licht von einer Na-Dampflampe an der betr. Oberfläche reflektieren und untersucht den Polarisationszustand nach der Reflexion. Daraus erhält man den komplexen Brechungsindex des Systems (Metall + Oxydschicht). Kennt man den komplexen Brechungsindex des reinen Metalls, so kann man die Dicke der Oxydschicht ermitteln. Mit der beschriebenen Methode wurde das Dickenwachstum einer Oxydschicht auf Titan bei $482^\circ C$ verfolgt. / J. opt. Soc. Amer. 52, 427 (1962) / –Hz. [Rd 275]

Xenon-hexafluoroplatinat(V), die erste bei Zimmertemperatur stabile Xenon-Charge-transfer-Verbindung, stellte N. Bartlett durch Oxydation von Xenon mit Platinhexafluorid dar. Xenonhexafluoroplatinat (V), $I, Xe^+(PtF_6)^-$ wurde bei der tensimetrischen Titration von Xe mit PtF_6 als 1:1-Verbindung erkannt; sie stellt einen orangefarbenen Festkörper dar, der bei Zimmertemperatur nur geringen Dampfdruck besitzt und in CCl_4 unlöslich ist. I sublimiert im Vakuum beim Erhitzen und hydrolysiert beim Behandeln mit Wasserdampf schnell zu Xe, O_2 , PtO_2 und HF. Die Zersetzungsprodukte wurden durch massenspektroskopische Analyse bestimmt. Gitterenergie-Berechnungen für I ergaben einen Wert von ca. $110 \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. / Proc. chem. Soc. (London) 1962, 218 / –De. [Rd 249]

Enolphosphate zur Synthese von Acetylenen verwendeten J. C. Craig und M. Moyle. Die aus Ketonen über die Natrium-enolate oder aus α -Chlor-ketonen erhaltenen Diäthylvinylphosphate können in flüssigem NH_3 bei Behandlung mit Natriumamid in guter Ausbeute in Acetylene verwandelt werden.



Z.B. geht 1-Phenylvinylphosphat in Phenylacetylen (75 % Ausbeute), Diäthyl-1-(4-bis-phenyl)-vinylphosphat in 4-Äthynylbiphenyl (92 %; Fp $86-87^\circ C$), Diäthyl-trans-1,2-di-(p-methoxyphenyl)-vinylphosphat in Di-(p-methoxyphenyl)-