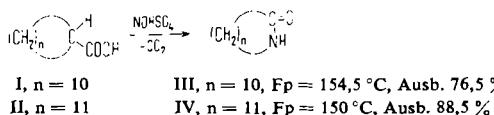


Undecyl- und Laurinlactam aus Cycloundecan- und Cyclododecancarbonsäure

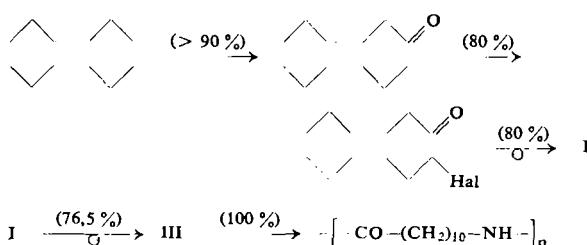
Von Dr. W. Ziegenbein und Dr. W. Lang

Wissenschaftliches Laboratorium
der Chemische Werke Hüls AG., Marl

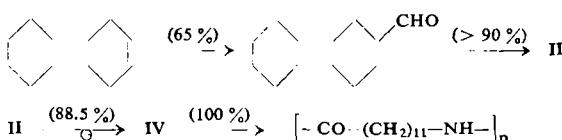
Lactame mit 11 oder 12 Kohlenstoff-Ringgliedern wurden bisher aus den Cycloalkanonen entsprechender Ringgliederzahl über die Oxime hergestellt [1]. Besonders das Lactam mit 11 Kohlenstoff-Ringgliedern ist auf diese Weise schwer zugänglich. Durch Umsetzung der Cycloundecancarbonäure (I) [2] bzw. Cyclododecancarbonäure (II) (z. B. aus Cyclododecatrien-(1.5.9) oder Cyclododecen über die Formyl-Verbindungen [3] zugänglich) mit äquimolaren Mengen Nitrosylschwefelsäure in 15–30-proz. Oleum bei 65–70 °C in Chloroform als Lösungsmittel erhielten wir das Undecyllactam [Azacyclododecanon-(2)] (III) bzw. das Laurinlactam [Azacyclotridecanon-(2)] (IV) einfach und in guten Ausbeuten.



Für Polyamid-11 ergibt sich somit der folgende mögliche neue Syntheseweg:



Für Polyamid-12:



Eingegangen am 10. Oktober 1962 [Z 368]

- [1] L. Ruzicka, M. Kobelt, O. Häfliiger u. V. Prelog, Helv. chim. Acta 32, 544 (1949); vgl. a. G. Wilke u. P. W. Börner, DBP. 1075601 vom 31. 3. 1958/18. 2. 1960, Studiengesellschaft Kohle m.b.H.

[2] W. Ziegenbein, Chem. Ber. 94, 2989 (1961); R. Brockhaus, unveröffentl. Versuche aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chem. Werke Hüls AG.

[3] O. Glosauer, W. Schade u. W. Schneider, unveröffentl. Versuche aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chem. Werke Hüls AG

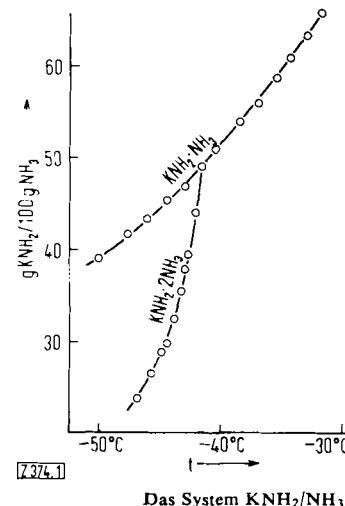
Das System Kaliumamid/Ammoniak

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und cand. chem. H. Tulhoff

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Über die Löslichkeiten der Alkaliamide in flüssigem Ammoniak liegen nur wenige Angaben vor. Nach C. A. Kraus [1] ist KNH_2 leichter löslich als NaNH_2 und nach E. C. Franklin [2] enthält eine bei $-33,5^\circ\text{C}$ gesättigte Lösung von KNH_2 in 100 cm^3 Lösung 45 g KNH_2 , während H. Hunt und L. Boncyk [3] für die Löslichkeit bei $+25^\circ\text{C}$ $3,6 \text{ g}$ KNH_2 in 100 g NH_3 fanden. Mit einer von uns entwickelten Apparatur für Löslichkeitsbestimmungen in verflüssigten Gasen, über

die wir an anderer Stelle berichten werden, können wir mit einer einzigen Einwaage nicht nur das Löslichkeitsdiagramm über ein breites Temperaturintervall, sondern auch die ausfallenden Bodenkörper untersuchen. Für das System KNH_2/NH_3 fanden wir in Übereinstimmung mit *R. Juza* und *A. Mehne* [4] als stabilen Bodenkörper unterhalb -42°C das $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Oberhalb dieser Temperatur erhielten wir $\text{KNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ in würfelförmigen Kristallen von etwa 3 mm Durchmesser. Bei nicht allzu starker Unterkühlung unter -42°C erhält man statt der plättchenförmigen Kristalle des Diammoniakats auch das dann metastabile Monoammoniakat, dessen Löslichkeit gleichfalls bestimmt werden konnte. Bei etwa -50°C kippt dann das System unter reichlicher Abscheidung des stabilen Diammoniakats um. Das Diagramm und einige Werte zeigen die verschiedenen Löslichkeiten und lassen erkennen, daß der *Franklinsche* Wert sich gut einfügt. Alle Werte sind in g $\text{KNH}_2/100$ g NH_3 angegeben.



t°	KNH_2/NH_3	$\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
- 32,4	65,8	
- 39,1	54,0	
- 42,2	49,2	
- 42,5		44,3
- 43,5	46,9	
- 44,1		32,5
- 45,2	45,5	28,9
- 46,5	43,4	
- 47,1		23,6
- 50,5	39,1	

Eingegangen am 15. Oktober 1962 [Z 3741]

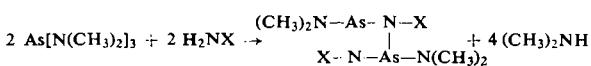
- [1] C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 30, 1336 (1908).
 - [2] E. C. Franklin, Z. Physik. Chem. 69, 290 (1909).
 - [3] H. Hunt u. L. Bonyk, J. Amer. chem. Soc. 55, 3529 (1933).
 - [4] R. Iuzza u. A. Mehne, Z. Anorg. allg. Chem. 299, 41 (1959).

Amino-arsane durch Umaminierung

Von Dr. H. J. Vetter und Priv.-Doz. Dr. H. Nöth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

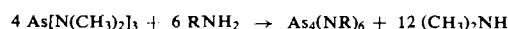
Die $(CH_3)_2N$ -Liganden im Tris(dimethylamino)-arsan (1), $As[N(CH_3)_2]_3$ [1], können durch N-H-Bindungen enthaltende Substanzen successive substituiert werden. Verbindungen des Typs $X-NH_2$ reagieren mit (1) gemäß



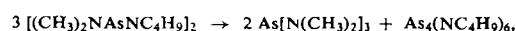
X	Fp [°C]	Kp [°C]	Mol.-Gew. ber. dimer	Mol.-Gew. gef.
n-C ₄ H ₉	—	Öl, nicht dest.	380,2	385
C ₆ H ₅	163 165	110 Subl./HV	420,2	415
C ₆ H ₅ CO	213—215	165 Subl./HV	476,2	—
N(CH ₃) ₂	—	106/2 Torr	354,1	356

Die auch IR-spektroskopisch charakterisierten Dimethylaminoarsenimide enthalten keine As-N-Doppelbindung. Sie lösen sich in Benzol mit dem doppelten Formelgewicht, so daß ihnen eine As-N-Vierringstruktur zuzuordnen ist.

Die Umaminierung mit Monoalkylaminen im Überschuß führt zu Tetraarsen-hexakis(alkylimiden), $\text{As}_4(\text{NR})_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_9$).



Beim stärkeren Erhitzen disproportioniert sich das $[(\text{CH}_3)_2\text{NAsNC}_4\text{H}_9]_2$ in (1) und Tetraarsen-hexakis(n-butylimid)



das auch in benzolischer Lösung durch Butylaminolyse von Arsentrichlorid direkt synthetisiert werden kann.



Die luftempfindliche Verbindung ist ein gelbliches Öl, $K_p = 195-200^\circ\text{C}/\text{HV}$, $n_D^{22} = 1,5379$ und ein Homologes des $\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$ [2], dem Urotropin-Struktur zukommt.

Eingegangen am 29. Oktober 1962 [Z 379]

[1] G. Kamai u. Z. L. Khisamova, Doklady Akad. Nauk SSSR 105, 489 (1955).

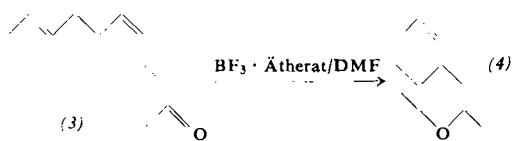
[2] H. Nöth u. H. J. Vetter, Naturwiss. 48, 553 (1961).

Darstellung von γ -Jonon aus all-trans-Pseudojonon

Von Dr. G. Ohloff [*] und G. Schade

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

Wie wir fanden [1], entsteht γ -Jonon (2) in 33-proz. Ausbeute neben viel α -Jonon und Spuren β -Jonon, wenn man reines Geranylidaceton (all-trans-Pseudojonon) (1) 1 h bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge BF_3 -Ätherat behandelt. Setzt man dem Reaktionsgemisch noch 60% Diäthyläther oder etwa 38% Dimethylformamid (DMF)



zu, dann erhöht sich der Anteil an γ -Jonon auf bis über 60 % der Cyclisationsprodukte. Die Produktzusammensetzung ist außerdem von der Reaktionsdauer und der Temperatur abhängig. Reines γ -Jonon, das durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches über eine hochwirksame Füllkörperkolonne mit Dampfsteilerkopf und automatisch einstellbarem Rücklaufverhältnis gewonnen wurde, isomerisiert unter den Bedingungen der Cyclisation zum gleichen Isomerengemisch wie (1). Ein Zusatz von mehr als 50% DMF zum BF_3 -Ätherat inhibiert die gesamte Cyclisationsreaktion.

Nerylidaceton (3) cyclisiert fast ausschließlich zu einem Gemisch der stereoisomeren bicyclischen Äther [2] (4).

γ -Iron, γ -n-Methyljonon, γ -iso-Methyljonon und γ -Allyljonon konnten mit Hilfe des neuen Cyclisationsverfahrens aus den entsprechenden acyclischen all-trans-Ketonen analog dargestellt werden.

Eingegangen am 24. Oktober 1962 [Z 377]

[*] Cyclisationen II. Mitteil.; I. Mitteil. G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 606, 100 (1957).

[1] Das Verfahren ist in mehreren Variationen zum Patent angemeldet worden.

[2] Y. R. Naves u. P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France 1953, 494.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

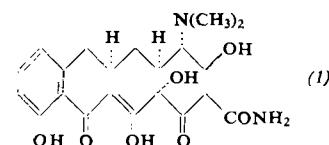
2. Internationales Symposium für Naturstoffchemie

Das in jeder Hinsicht vorzüglich organisierte Symposium fand vom 27. August bis zum 2. September 1962 in Prag statt. Es wurde von der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft und der International Union for Pure and Applied Chemistry veranstaltet. Hauptthema war die Chemie der Steroide, Terpene und Alkaloide.

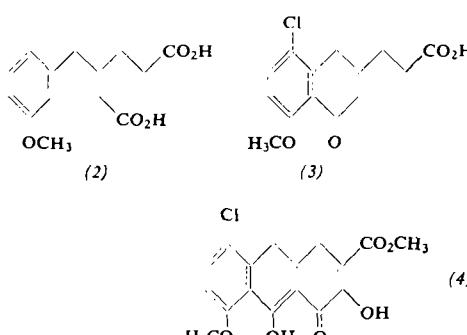
Aus den Vorträgen:

Plenarvorträge

R. B. Woodward (USA) berichtete über die Totalsynthese des (\pm) -6-Desmethyl-6-desoxytetracyclins (1). Die Synthese geht aus vom o-Methoxybenzoësäure-methylester und führt in vier Schritten zur Dicarbonsäure (2). Nach der Chlorierung des aromatischen Ringes mit $\text{Cl}_2/\text{Essigsäure}$ bei



15°C läßt sich Ring C mit flüssiger HF bei 15°C schließen (3). Umsetzung des Methylesters von (3) mit Oxalsäure-dimethylester und Natriummethylat bei erhöhter Temperatur liefert (4), das man decarboxyliert und mit Glyoxylsäure-



n-butylester in Gegenwart von Magnesiummethylat eine Stunde in Toluol kocht. Das Kondensationsprodukt wird mit Dimethylamin bei -10°C umgesetzt. Es entsteht (5), das den Methylaminorest mit Leichtigkeit wieder verliert. Um die Verbindung zu stabilisieren, mußte die im Ring B stehende Carbonylgruppe reduziert werden (mit NaBH_4 bei -70°C).