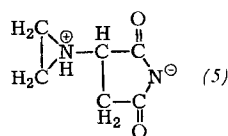


Beim Schmelzen bildet sich unter exothermer Reaktion ein stark vernetztes Polymeres, das unschmelzbar und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, leicht in Wasser quillt, durch längeres Erhitzen mit Säuren und Laugen hydrolysiert wird und sich bei 300 °C zersetzt.



N,N'-Polymethylen-bismaleinimide mit den Brückengruppen $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_{12}-$ und $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ lagern in gleicher Weise zwei Moleküle Aziridin an, zu zwei sirupösen bzw. einer bei 123–126 °C schmelzenden Verbindung. Bei längerem Erhitzen tritt Polymerisation ein.

Eingegangen am 3. Juni 1965 [Z 10]

- [1] M. Semonsky u. A. Cerny, Chem. Listy 47, 281 (1953).
 [2] J. Cason, Org. Syntheses Coll. Vol. 3, 169 (1955).
 [3] J. Sambeth u. F. Grundschober, Schweizer Patentanmeldung 1508/64 (10. Dez. 1964).
 [4] Die analoge Reaktion mit Maleinsäureestern wurde bereits von H. Bestian et al., DBP 849407 (8. Aug. 1944), festgestellt. Nach P. O. Tawney, R. H. Snyder, P. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler u. A. R. Williams, J. org. Chemistry 26, 21 (1961), lagert sich auch Piperidin an die C=C-Doppelbindung des Maleinimids an.
 [5] E. Allen u. W. Seaman, Analytic. Chem. 27, 540 (1955).

Bindungswinkel in Metallcarbonyl- und -nitrosyl-Verbindungen [1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. A. Melnikoff [2] und cand. chem. R. Stahl

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Aus dem Verhältnis der absoluten IR-Intensitäten I

$$I = \lim_{c \cdot d \rightarrow 0} \frac{1}{c \cdot d} \int \log(I_0/I)_{\nu} d\nu$$

von symmetrischer (I_s) und asymmetrischer (I_{as}) CO- und NO-Valenzschwingung läßt sich der Winkel zwischen äquivalenten Metall-CO- bzw. Metall-NO-Bindungen ermitteln. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Intensität einer Bande dem Quadrat der Dipolmomentänderung während der Schwingung proportional ist. Dieses Übergangsmoment ergibt sich aus dem Schwingungsbild durch Vektoraddition der äquivalenten Dipolmomentänderungen der CO- oder NO-Bindungen [3]. Für eine Reihe von Metallcarbonyl-Komplexen errechnet sich der Winkel α zwischen den CO-Gruppen und der n-zähligen Achse nach der in der Tabelle in Spalte 3 angegebenen Beziehung; β ist der berechnete

Winkel zwischen zwei benachbarten CO-Gruppen, β_{gef} der aus röntgenographischen und Elektronenbeugungs-Untersuchungen bekannte Wert. Auch für die Pentacarbonylmangan-Verbindungen und $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ resultieren plausible Werte. Für Metallcarbonyl- und -nitrosyl erscheint diese Methode brauchbar, da es sich hier um streng lokalisierte CO- bzw. NO-Valenzschwingungen handelt. Da die errechneten Winkelwerte relativ unempfindlich sind gegenüber kleinen Änderungen von I_{as}/I_s , machen sich Meßfehler bei der Bestimmung von I nur wenig bemerkbar. In grober Näherung läßt sich der Bindungswinkel auch aus dem Verhältnis der Maximalintensitäten abschätzen; so werden z.B. für das tetraedrisch gebaute [7] gasförmige $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ die Winkel OC–Fe–CO und ON–Fe–NO zu 108 ° gefunden.

Eingegangen am 2. Juni 1965 [Z 3]

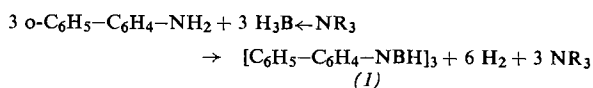
- [1] 8. Mitteilung über spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen. 7. Mitteilung: W. Beck u. K. Lottes, Chem. Ber., im Druck.
 [2] Wir danken der Salters' Company, London, für ein Stipendium (A. M.).
 [3] Vor kurzem wurde von D. Steele nach dieser Methode der Winkel NC–N–CN im Dicyanamid-Ion bestimmt (Quart. Rev. 18, 21 (1964)).
 [4] W. Beck u. R. E. Nitzschmann, Z. Naturforsch. 17b, 577 (1962).
 [5] R. D. Fischer, Spectrochim. Acta 19, 842 (1963).
 [6] K. Noack, Helv. chim. Acta 45, 1847 (1962).
 [7] L. O. Brockway u. J. S. Anderson, Trans. Faraday Soc. 33, 1233 (1937).
 [8] P. Corradini u. G. Allegra, J. Amer. chem. Soc. 81, 2271 (1959).
 [9] A. F. Berndt u. R. E. Marsh, Acta crystallogr. 16, 118 (1963).
 [10] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta crystallogr. 16, 758 (1963).

1,2:3,4:5,6-Tris(2,2'-biphenylyl)borazol, trimeres 9,10-Azaboraphenanthen

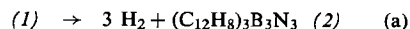
Von Dr. R. Köster, Dr. S. Hattori und Y. Morita

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus 2-Aminobiphenyl und Triäthylamin-boran bildet sich oberhalb 60 °C unter H_2 - und Amin-Abspaltung in ca. 90-proz. Ausbeute N,N',N''-Tris(2-biphenylyl)borazol (1).



Erhitzt man die farblosen Kristalle von (1) [$\text{Fp} = 179\text{--}180^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{BH}} = 2485$ u. 2540 (Schulter) u. 2250 cm^{-1} ; $\nu_{\text{BN}} = 1400$ u. 1425 cm^{-1} [1]] auf 400 bis 410 °C, so entwickeln sich etwa 80 % der nach Gl. (a) zu erwartenden Menge Wasserstoff.

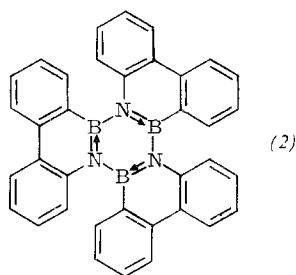


Verbindung	Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_x$ -Gruppe	$\left(\frac{I_{as}}{I_s}\right)_{\text{ber.}}$	$I_s \cdot 10^{-4}$ [l·Mol ⁻¹ cm ⁻²]	$I_{as} \cdot 10^{-4}$	α [°]	β [°]	β_{gef} [°]
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	C _{3v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	1,39 (A ₁)	11,2 (E) [4]	70	109	109,5 [7]
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\oplus$			1,52 (A ₁)	14,3 (E) [4]	72	111	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$			4,83 (A ₁)	8,70 (E) [5]	53	88	89 [8]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$			3,17 (A ₁)	8,88 (E) [5]	60	96	91; 94 [9]
Butadien $\text{Fe}(\text{CO})_3$	„C _{3v} “	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	2,62	8,69 [6]	61	98	93; 102 [10]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$			2,18 (A ₁)	7,47 (E) [5]	62	77	
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [a]	C _{4v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	0,28 (A ₁) [c]	10,6 (E)	81	88	
$\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [a]			0,15 (A ₁) [c]	11,4 (E)	83	89	
$\text{JMn}(\text{CO})_5$ [a]	C _{2v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	0,66 (A ₁) [c]	9,45 (E)	75	86	
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ [b]			2,5 (A')	4,4 (A'')	53	106	

[a] Lösung in n-Heptan; [b] Lösung in CCl₄; [c] Totalsymmetrische radiale CO-Valenzschwingung.

Beim langsamen Abkühlen erhält man aus dem gelbbraunen Harz in 18-proz. Ausbeute an Luft stabile, gelbe, 1–2 cm lange Nadeln, die nach Waschen mit Benzol analysenrein sind: $F_p \approx 400\text{--}403^\circ\text{C}$, ab 360°C Braunfärbung; $\nu_{\text{BN}} = 1362\text{ cm}^{-1}$ [2]. Außerdem sind die charakteristischen Banden für monosubstituierte Aromaten bei 700 cm^{-1} und für die BH-Bindungen zwischen $2480\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, die bei Verbindung (1) auftraten, verschwunden. Deutlich zu erkennen sind die Banden für o-disubstituierte Aromaten zwischen 725 und 765 cm^{-1} .

Das Molgewicht der in Lösungsmitteln wie Benzol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Sulfolan sowie Methanol unlöslichen und in Pyridin wenig löslichen Verbindung (2) wurde massenspektrometrisch bestimmt: 531. Die Summenformel der Verbindung konnte mit einem hochauflösenden Massenspektrometer [3] durch die Ionen $[(2)^{2+}]$ und (9,10-Azaborenanthren)⁺ ermittelt werden: Gefunden 265,618 bzw. 177,073; berechnet 265,613 bzw. 177,075. Daraus ergeben sich die Molgewichte 531,236 bzw. 531,216, die im Bereich der Fehlerbreite mit dem für $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{24}^{11}\text{B}_3^{14}\text{N}_3$ ($^{12}\text{C} = 12,0000$) berechneten 531,226 übereinstimmen. Der bei ca.



$300^\circ\text{C}/0,4$ Torr sublimierbaren Verbindung ordnen wir daher die Struktur des 1,2:3,4:5,6-Tris(2,2'-biphenylyl)borazols (2) zu.

Eingegangen am 15. Juni 1965 [Z 11]

[1] $\nu_{\text{BN}} = 1401\text{ cm}^{-1}$ für N,N',N''-Triphenylborazol, das cyclische trimere N-Phenylborazin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{--NBH})_3$; vgl. K. Niedenzu u. J. W. Dawson: Boron-Nitrogen Compounds. Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1965, S. 115.

[2] $\nu_{\text{BN}} = 1368\text{ cm}^{-1}$ für Hexaphenylborazol; vgl. [1], S. 117.

[3] D. Henneberg, Mülheim/Ruhr, Messungen mit einem hochauflösenden Massenspektrometer, Typ CEC 21-110.

Isolierung höherer Cyclooligoamide aus Polyamiden [1, 2]

Von Dr. P. Kusch und Prof. Dr. H. Zahn

Deutsches Wollforschungsinstitut
an der Technischen Hochschule Aachen

Aus Nylon-6, Nylon-11, Nylon-6.6 und Nylon-6.10 wurden bisher die Cycloamide c[Cap]₂₋₅, c[Und]₂, c[B-A]₁₋₃ und c[B-Seb] isoliert [3]. Wir konnten jetzt durch Gelfiltration von Polyamidextrakten an Sephadex G 25 (Pharmacia, Uppsala) und Bio-Gel P10 (Bio-Rad Laboratories, Richmond, Calif.) auch die höheren, bis dahin teilweise nur chromatographisch [4–6] im Polymeren nachgewiesenen cyclischen Oligoamide c[Cap]₆₋₈, c[Und]₃, c[B-A]₄, c[B-Seb]₂ sowie das im Nylon-12 enthaltene c[Dod]₂ im präparativen Maßstab isolieren.

	F_p [$^\circ\text{C}$]	Kristallform
c[Cap] ₆	260	Nadeln
c[Cap] ₇	243	dreieck. Plättchen
c[Cap] ₈	254	Nadeln
c[Und] ₃	184	Nadeln
c[Dod] ₂	212	Nadeln
c[B-A] ₄	273	Nadeln
c[B-Seb] ₂	225	Nadeln

Wir extrahierten Polyamidschnitzel (Nylon-11, Nylon-12, Nylon-6.6 und Nylon-6.10) mit Eisessig/Ameisensäure bei $\approx 100^\circ\text{C}$ und Nylon-6 durch Umfällen aus Ameisensäure/Äthanol. Die Extrakte wurden zur Trockne eingedampft, die Rückstände in 30- bis 50-proz. Essigsäure gelöst, auf eine Gelsäule (Durchmesser 4 cm, Höhe 500 cm) gegeben und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluiert. Die in den Fraktionen des Eluates enthaltenen Cycloamide wurden aus 30- bis 40-proz. Essigsäure umkristallisiert und durch dünn-schichtchromatographischen Vergleich mit synthetischen Verbindungen sowie durch Elementaranalyse identifiziert. Alle Cycloamidgemische ließen sich an Sephadex G 25 und Bio-Gel P10 gleich gut trennen.

Eingegangen am 21. Juni 1965 [Z 9]

[1] 42. Mitteilung über Oligomere und Pleionomere. — 41. Mitteilung H. Zahn, H. Stolper u. G. Heidemann, Chem. Ber., im Druck.

[2] Folgende Abkürzungen werden verwendet:

Cap = $\text{--NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO--}$; B = $\text{--NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH--}$;

A = $\text{--CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO--}$; Seb = $\text{--CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO--}$;

Und = $\text{--NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO--}$; Dod = $\text{--NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO--}$.

[3] Vgl. H. Zahn u. G. B. Gleitsmann, Angew. Chem. 75, 772 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 410 (1963).

[4] M. Rothe, J. Polymer Sci. 30, 227 (1958).

[5] P. Kusch, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[6] G. B. Gleitsmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.

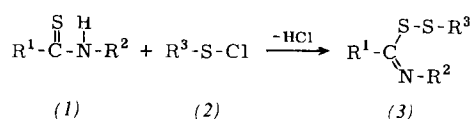
Synthese von Aryl-iminomethyl-disulfiden

Von Prof. Dr. W. Walter und Dipl.-Chem. P. M. Hell

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

Bei der Oxydation von Thiobenzanilid oder Thioacetanilid (1) mit H_2O_2 tritt der Sauerstoff an den Schwefel und es bilden sich die Thioanilid-S-oxyde [1].

Wir fanden, daß die Verbindungen (1) mit aromatischen Sulfonylchloriden (2) ebenfalls am Schwefel reagieren und daß dabei Aryl-iminomethyl-disulfide (3) entstehen.



(3a): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$

$F_p = 82\text{--}83^\circ\text{C}$

(3b): $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$

$F_p = 28\text{--}29^\circ\text{C}$

(3c): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^3 = o\text{--NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

$F_p = 78^\circ\text{C}$

Um die Konstitution von (3) sicherzustellen, war auszuschließen, daß die R^3S -Gruppe an den Stickstoff tritt, da bekannt ist, daß Carbonsäureamide mit Sulfonylchloriden am Stickstoff zu N-Sulfonylcarbonsäureamiden reagieren [2]. Das Vorliegen einer Disulfid-Bindung konnten wir durch die Cyanid-Spaltung nachweisen, bei der die Thioanilide zurückerhalten wurden.

Die in (3) enthaltene C=N -Bindung äußert sich in den IR-Spektren in einer Doppelbande im Bereich $1580\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ (KBr), die einer mit den Molekülresten gekoppelten C=N -Valenzschwingung zuzuordnen ist [(3a): 1608 und $1586 \pm 1\text{ cm}^{-1}$]; nach Markierung von (3a) mit ^{15}N (97%) verschwindet die Aufspaltung, und es erscheint eine intensive Bande bei $1574 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ [3].

Auch Thioamide, die keine S-Oxyde bilden, reagieren mit aromatischen Sulfonylchloriden. Während sich bei der Oxydation von p-Nitrophenylthioglyoxylsäure-N-isopropylamid