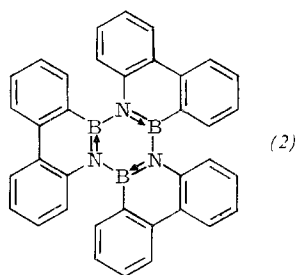


Beim langsamen Abkühlen erhält man aus dem gelbbraunen Harz in 18-proz. Ausbeute an Luft stabile, gelbe, 1–2 cm lange Nadeln, die nach Waschen mit Benzol analysenrein sind: $F_p \approx 400\text{--}403^\circ\text{C}$, ab 360°C Braunfärbung; $\nu_{\text{BN}} = 1362\text{ cm}^{-1}$ [2]. Außerdem sind die 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.

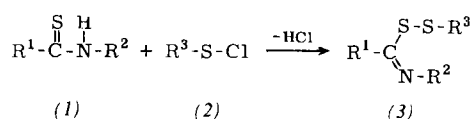
Synthese von Aryl-iminomethyl-disulfiden

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

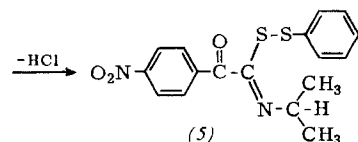
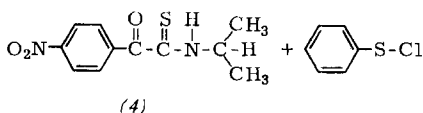
$F_p = 78^\circ\text{C}$

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

(4) kein S-Oxyd nachweisen läßt [4], reagierte Benzolsulphenylchlorid zum N-Isopropylimino-p-nitrobenzoylmethylphenyl-disulfid (5), Fp \pm 97–98 °C, dessen Konstitution ebenfalls durch Cyanid-Spaltung und IR-Spektrum sichergestellt wurde.



Beispiel:

Zur Darstellung von (3a) werden 5,33 g Thiobenzanilid in 180 ml wasserfreiem Äther gelöst. Man gibt 2,00 g Pyridin hinzu und tropft in 30 min unter Rühren bei -15°C eine Lösung von 3,61 g Benzolsulphenylchlorid in 50 ml wasserfreiem Äther zu. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird vom Pyridinhydrochlorid abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert nach wenigen Minuten. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 5,3 g (66%) Phenyl- α -phenylimino-benzyl-disulfid (3a). Eingegangen am 18. Juni 1965 [Z 8]

[1] W. Walter, J. Curts u. H. Pawelzik, Liebigs Ann. Chem. 643, 29 (1961).

[2] J. Goerdeler u. K. Doerk, Chem. Ber. 95, 389 (1962).

[3] Vgl. hierzu: H. Fritzsche u. W. Schulze, Z. Chem. 4, 105 (1964).

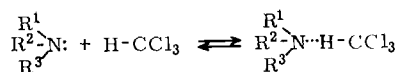
[4] K. D. Bode, Dissertation, Universität Hamburg 1964.

Untersuchung sterischer Molekülparameter durch magnetische Protonen-Resonanz

Von Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Chloroform zeigt in basischen Lösungsmitteln, bedingt durch Wasserstoffbrücken mit raschem Protonenaustausch, ein einzelnes Protonen-Resonanzsignal, dessen chemische Verschiebung von der Lage des Assoziationsgleichgewichts abhängt.



Die Verschiebung ist besonders stark in Aminen und wird durch Alkylgruppen R praktisch nicht beeinflusst, solange diese die Assoziation sterisch nicht behindern (z. B. in Methylamin: $\delta \approx 520$ Hz). Sind diese Alkylgruppen R sterisch wirksam, so wird die Assoziations-Verschiebung charakteristisch verändert.

Es wurde die Protonenresonanz von Chloroform in verschiedenen sterisch gehinderten Aminen gemessen. Das NMR-Signal variiert in Abhängigkeit von R um 90 Hz (bei 60 MHz). Die Resonanzfrequenzen stehen in charakteristischem Zusammenhang mit den E_s -Parametern nach Taft [1], welche die sterische Wirksamkeit von Alkylgruppen beschreiben (siehe Tab.). Die Korrelation ist linear und ermöglicht die einfache Bestimmung sterischer Parameter durch Protonenresonanz.

Tabelle. Zusammenhang zwischen der Verschiebung δ des H-NMR-Signals des CHCl_3 in Aminen und den E_s -Parametern nach Taft [1]. (Meßbedingungen: CHCl_3 in ca. 0,5-proz. Lösung; 20°C ; Tetramethylsilan als äußerer Standard; Gerät: Varian A 60).

$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$			ΣE_s nach Taft [1]	δ [Hz] (60 MHz)
R^1	R^2	R^3		
C_2H_5	C_2H_5	H	+1,1	519
t- C_4H_9	H	H	+0,9	517
n- C_3H_7	n- C_3H_7	H	+0,5	505
n- C_4H_9	n- C_4H_9	H	+0,5	503
i- C_3H_7	i- C_3H_7	H	+0,3	506
CH_3	CH_3	CH_3	0	504
C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	-0,2	495
c- C_6H_{11}	c- C_6H_{11}	H	-0,3	494
i- C_4H_9	i- C_4H_9	H	-0,6	480
c- C_6H_{11}	C_2H_5	C_2H_5	-0,9	480
n- C_3H_7	n- C_3H_7	n- C_3H_7	-1,1	466
n- C_4H_9	n- C_4H_9	n- C_4H_9	-1,2	468
c- C_6H_{11}	n- C_4H_9	n- C_4H_9	-1,6	454
n- C_4H_9	i- C_4H_9	i- C_4H_9	-2,3	435
—	—	—	—	≈ 430 [a]

[a] CHCl_3 -Signal in indifferenten Lösungen mitteln. z. B. Hexan.

Eingegangen am 24. Juni 1965 [Z 12]

[1] R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. 74, 3120 (1952).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Südwestdeutsche Chemiedozententagung

Die Tagung fand vom 28.–30. April 1965 in Mainz statt. Insgesamt wurden 110 Vorträge gehalten, zum Teil in drei Parallelsitzungen. Zur Vermeidung von Doppelpublikationen enthält die folgende Übersicht Referate nur von denjenigen Vorträgen, deren Inhalt noch nicht publiziert oder einer Zeitschrift zur Veröffentlichung eingereicht wurde. Die Referate sind alphabetisch nach Autorennamen geordnet. Ein Sachregister findet sich auf Seite 746 dieses Heftes.

1

Über die durch lithiumorganische Verbindungen initiierte Polyreaktion des Isoprens

F. Bandermann und H. Sinn, München

Bei Initiatorkonzentrationen $> 10^{-5}$ Mol/l in n-Heptan, Äther oder Gemischen aus beiden sind die Konzentrationen der undissoziierten, monomeren lithiumorganischen Verbindung und des Isoprens geschwindigkeitsbestimmend. Die

Äthersolvatation vermindert die Reaktionsfähigkeit der lithiumorganischen Verbindung. Die Bruttoreaktionsge-

Lösungen von Butyllithium in n-Heptan zeigen folgende Widerstände:

Konz. [mMol/l]	Widerst. [Ohm]	Konz. [mMol/l]	Widerst. [Ohm]
0,0016	5×10^{11}	3,40	$9,2 \times 10^7$
0,003	$3,6 \times 10^{11}$	5,70	$7,4 \times 10^7$
0,006	$1,7 \times 10^{10}$	7,90	$6,5 \times 10^7$
0,009	$1,4 \times 10^{10}$	12,0	$5,8 \times 10^7$
0,012	$1,3 \times 10^{10}$	28,8	$4,7 \times 10^7$
0,027	$8,4 \times 10^9$	45,4	$4,3 \times 10^7$
0,043	$8,3 \times 10^9$	69,6	$4,1 \times 10^7$
0,065	$7,2 \times 10^9$	93,0	$3,9 \times 10^7$
0,088	$6,4 \times 10^9$	132,0	$3,9 \times 10^7$
0,108	$6,0 \times 10^9$	167	$3,7 \times 10^7$
0,572	$2,4 \times 10^8$	236	$3,7 \times 10^7$
0,595	$2,6 \times 10^8$	358	$3,8 \times 10^7$
1,17	$1,4 \times 10^8$		