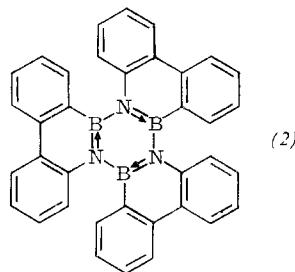


Beim langsamen Abkühlen erhält man aus dem gelbbraunen Harz in 18-proz. Ausbeute an Luft stabile, gelbe, 1–2 cm lange Nadeln, die nach Waschen mit Benzol analysenrein sind: $F_p \approx 400\text{--}403^\circ\text{C}$, ab 360°C Braunsfärbung; $\nu_{BN} = 1362\text{ cm}^{-1}$ [2]. Außerdem sind die charakteristischen Banden für monosubstituierte Aromaten bei 700 cm^{-1} und für die BH-Bindungen zwischen $2480\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, die bei Verbindung (2) aufraten, 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 $(9,10\text{-Azaboraphenanthren})^{+}$ 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 $^{12}\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{B}_3\text{N}_3\text{C}^{12}\text{C} = 12,0000$ 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'-biphenylylen)borazols (2) zu.

Eingegangen am 15. Juni 1965 [Z 11]

[1] $\nu_{BN} = 1401\text{ cm}^{-1}$ 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] $\nu_{BN} = 1368\text{ cm}^{-1}$ 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 [°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 dünnenschichtchromatographischen 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.

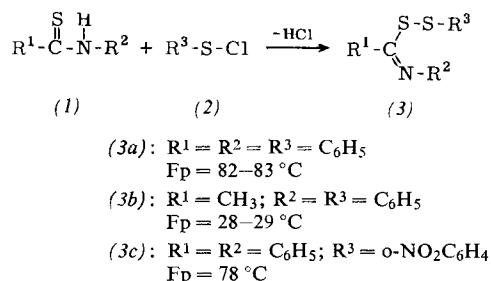
Synthese von Aryl-iminomethyl-disulfiden

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 Sulfenylchloriden (2) ebenfalls am Schwefel reagieren und daß dabei Aryl-iminomethyl-disulfide (3) entstehen.



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

Die in (3) enthaltene $\text{C}=\text{N}$ -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 $\text{C}=\text{N}$ -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 Sulfenylchloriden. Während sich bei der Oxydation von p-Nitrophenylthioglyoxylsäure-N-isopropylamid