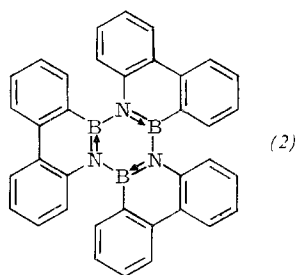


Beim langsamen Abkühlen erhält man aus dem gelbbraunen Harz in 18-proz. Ausbeute an Luft stabile, gelbe, 1–2 cm lange Nadeln, die nach Waschen mit Benzol analysenrein sind: $F_p \approx 400\text{--}403^\circ\text{C}$, ab 360°C Braunfärbung; $\nu_{\text{BN}} = 1362\text{ cm}^{-1}$ [2]. Außerdem sind die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

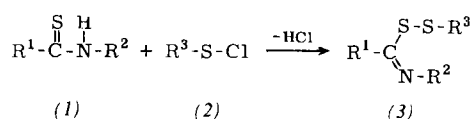
Synthese von Aryl-iminomethyl-disulfiden

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