

verwendet. Als Aminkomponente in Polyamiden zeigen (2) und (3) trotz struktureller Verschiedenheit ähnliches Verhalten, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Kristallinität der Endprodukte von Hexamethyldiamin. Bedingt durch die Unsymmetrie der Moleküle erhält man mit Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und Terephthalsäure vollkommen transparente, amorphe Polykondensate, auch in Abmischungen mit herkömmlichen Komponenten.

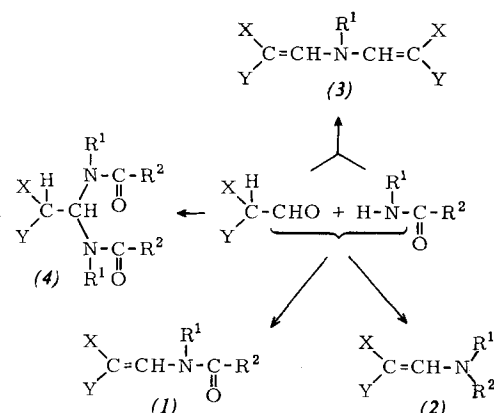
[GDCh-Ortsverband Aachen, am 8. November 1966]

[VB 41]

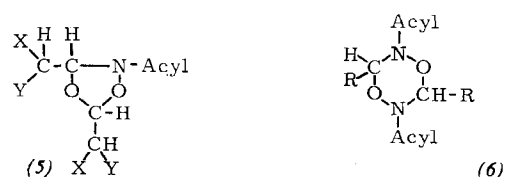
Darstellung und Reaktionen von Enamiden

Von F. Eiden^[*]

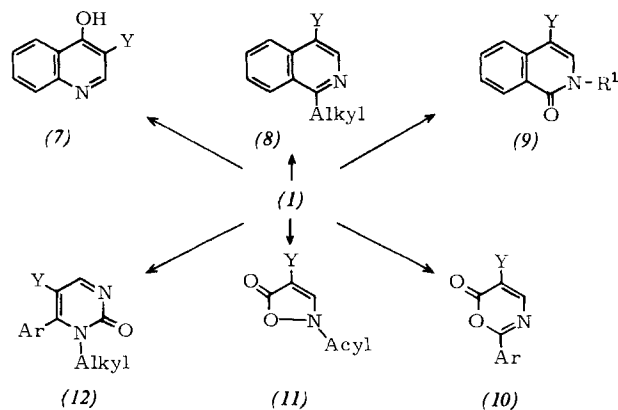
Die Reaktion substituierter Acetaldehyde mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphorsäureamiden in Anwesenheit saurer Katalysatoren kann, je nach Reaktionsbedingungen, unter Bildung von Enamiden (1), Enaminen (2), Divinylaminen (3) oder Bisacylaminallen (4) ablaufen. Bei Anwendung von Hydroxamsäuren an Stelle von Säureamiden kann man u.a. *N*-Hydroxy-enamide [(1), $R^1 = \text{OH}$], *N*-Hydroxy-divinylamine [(3), $R^1 = \text{OH}$] oder wieder Enamide erhalten; der Einsatz von Hydraziden liefert u.a. Enhydrazide [(1), $R^1 = \text{NHR}$].



Die bei Reaktionen der Hydroxamsäuren als Zwischenprodukte formulierbaren *N*-Hydroxy-aminocarinole lassen sich in Einzelfällen als Dihydro-1,4,2-dioxazole (5) oder Tetrahydro-1,4,2,5-Dioxadiazine (6) abfangen.



Die oft in guten Ausbeuten darstellbaren Enamide (1) eignen sich zur Synthese von Heterocyclen. Wenn z.B. in (2) $\text{X} = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Aryl}$ ist, entstehen 4-Hydroxychinoline (7), bei $\text{X} = \text{Aryl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CO}-\text{R}$ Isochinoline (8), bei $\text{X} = \text{Aryl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$ Isocarboxystyrene (9), wenn $\text{X} = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Acyl}$ 6-Oxo-6*H*-oxazine (10), wenn $\text{X} = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{Acyl}$ entstehen Isoxazolone (11), bei $\text{X} = \text{Benzoyl}$, $R^1 = \text{CO}-\text{NH}-\text{Alkyl}$, $R^2 = \text{H}$ bilden sich 2-Oxopyrimidine (12).



Die vorgeschlagenen Strukturen wurden mit chemischen Methoden sowie mit Hilfe von UV-, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

[GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 17. November 1966]

[VB 47]

[*] Prof. Dr. F. Eiden, Dr. B. S. Nagar und Dr. W. Seemann
 Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin
 1 Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 2/4

Gaschromatographische Trennung von Metallchloriden

Von E. Stumpp^[*]

Die Gaschromatographie wurde zur Lösung anorganischer Trennprobleme bisher nur in kleinem Umfang eingesetzt. Wir untersuchten, ob es gelingen würde, auch chemisch sehr ähnliche Elemente, z.B. Zirkon und Hafnium oder Niob und Tantal, in Form flüchtiger Derivate zu trennen.

Viele Metallchloride lassen sich unzerstört verdampfen und sind außerdem einfach darzustellen, sie sind daher für gaschromatographische Trennungen besonders geeignet. Einige Metallchloride siedeten aber relativ hoch oder wirkten chlorierend, und da sie starke Lewis-Säuren sind, können im allgemeinen Flüssigphasen der Flüssig-Gaschromatographie nicht verwendet werden. Wir fanden nun – im Zusammenhang mit Untersuchungen über Metallchlorid-Graphit-Verbindungen – daß Graphit ein geeignetes Trennmateriale für Metallchloride ist: An Graphit werden Metallchloride reversibel und unterschiedlich stark adsorbiert, so daß sie nach der Arbeitstechnik der Fest-Gaschromatographie getrennt werden können.

Für die Trennversuche wurde ein Gerät gebaut, bei dem Probengeber, Säule und Detektor aus Pyrex-Glas bestehen, da heiße Metallchloride die üblichen Baumaterialien der Gaschromatographen angreifen. Es wurde anfangs ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Heizdrähten aus Platin, später ein Gasdichtedetektor verwendet. Mit einem speziell konstruierten Probengeber konnten die festen Metallchloride dosiert werden. Als Trägergas diente Helium oder – wenn ein Gasdichtedetektor verwendet wurde – Argon.

An einer 2,5 m langen Säule und mit einer Füllung aus synthetischem hochgereinigtem Graphit (Korngröße 0,5–0,6 mm) konnten z.B. getrennt werden: $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$ bei 210 °C, $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$ bei 300 °C, $\text{TaCl}_5/\text{NbCl}_5$ bei 270 °C, $\text{NbCl}_5/\text{NbOCl}_3$ bei 450 °C, $\text{HfCl}_4/\text{ZrCl}_4$ bei 295 °C, $\text{AlCl}_3/\text{HfCl}_4/\text{ZrCl}_4$ bei 290 °C. Kleinere Mengen zirkonfreien Hafniumchlorids konnten so auch präparativ gewonnen werden.

[GDCh-Ortsverband Südwürttemberg, am 2. Dezember 1966 in Tübingen]

[VB 43]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Stumpp
 Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
 der Universität
 74 Tübingen, Wilhelmstraße 31/33