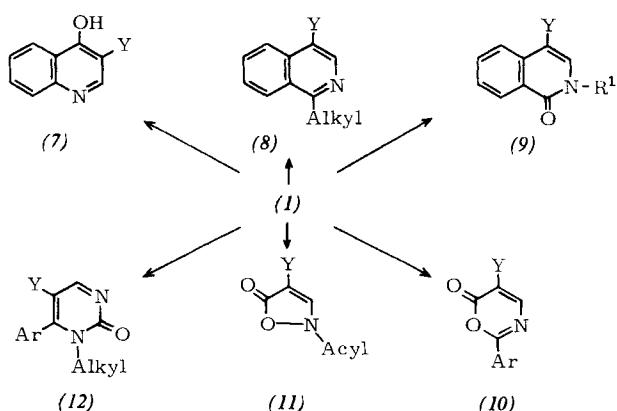


verwendet. Als Aminkomponente in Polyamiden zeigen (2) und (3) trotz struktureller Verschiedenheit ähnliches Verhalten, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Kristallinität der Endprodukte von Hexamethylenediamin. Bedingt durch die Unsymmetrie der Moleküle erhält man mit Dicarbonsäuren wie Adipinsäure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

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

[VB 41]



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

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

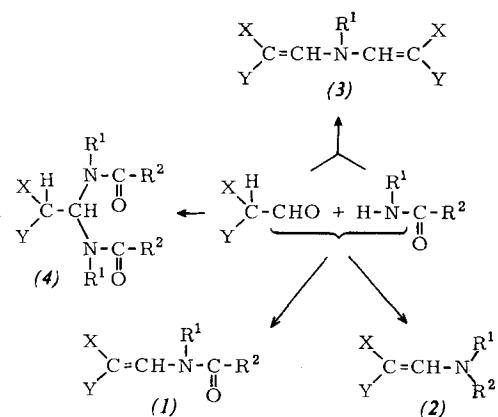
[VB 47]

[*] 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

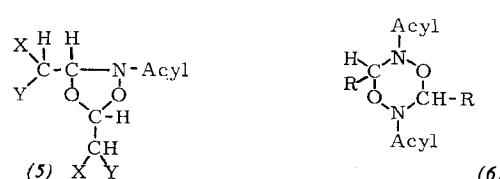
Darstellung und Reaktionen von Enamiden

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 Bisacylaminen (4) ablaufen. Bei Anwendung von Hydroxamsäuren an Stelle von Säureamiden kann man u.a. N-Hydroxy-enamide [(1), R¹ = OH], N-Hydroxydivinylamine [(3), R¹ = OH] oder wieder Enamide erhalten; der Einsatz von Hydraziden liefert u.a. Enhydrazide [(1), R¹ = NHR].



Die bei Reaktionen der Hydroxamsäuren als Zwischenprodukte formulierbaren N-Hydroxy-aminocarbinole 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) X = CO-O-Alkyl, R¹ = H, R² = Aryl ist, entstehen 4-Hydroxychinoline (7), bei X = Aryl, R¹ = H, R² = CO-O-Alkyl Isochinoline (8), bei X = Aryl, R¹ = H, R² = CO-O-Alkyl Isocarbostyrole (9), wenn X = CO-O-Alkyl, R¹ = H, R² = Acyl 6-Oxo-6H-oxazine (10), wenn X = CO-O-Alkyl, R¹ = OH, R² = Acyl entstehen Isoxazolone (11), bei X = Benzoyl, R¹ = CO-NH-Alkyl, R² = H bilden sich 2-Oxo-pyrimidine (12).

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 unzersetzt verdampfen und sind außerdem einfach darzustellen, sie sind daher für gaschromatographische Trennungen besonders geeignet. Einige Metallchloride sieden aber relativ hoch oder wirken 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 Trennmaterial 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 Hitzdrahten aus Platin, später ein Gasdichtedetektor verwendet. Mit einem speziell konstruierten Probengeber konnten die festen Metallchloride dosiert werden. Als Träergas 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: AlCl₃/GaCl₃ bei 210 °C, AlCl₃/ZrCl₄ bei 300 °C, TaCl₅/NbCl₅ bei 270 °C, NbCl₅/NbOCl₃ bei 450 °C, HfCl₄/ZrCl₄ bei 295 °C, AlCl₃/HfCl₄/ZrCl₄ 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