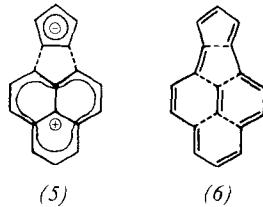


Singulett von H-4 bei 5.01 ppm, ein AB-System (H-9, H-10) bei 6.40 und 6.71 ppm ($J=8.0$ Hz) sowie ein AMX-System (H-6, H-7, H-8) bei 6.03, 6.82 und 6.53 ($J_{6,7}=8.4$ Hz, $J_{7,8}=7.0$ Hz)^[4]. Diese Werte ähneln denen der Verbindung (2)^[2] und des gestörten [12]Annulens Pyracylen^[5]. Durch Ringschluß von (4) zum pentacyclischen (3) werden alle Signale der Vinylprotonen um über 1.5 ppm nach höherer Feldstärke verschoben.



1958 sagte *Reid* für das hypothetische (1) die dipolare Struktur (5) voraus^[6]. Die physikalischen Eigenschaften unserer Verbindungen (2) und (3), d. h. geringe Solvatochromie in den Elektronenspektren, relativ große chemische Verschiebungen der Protonen am Phenalenkern und kleines Dipolmoment [$\mu=2.31$ D bei (2)] deuten dagegen darauf hin, daß im Grundzustand eher das gestörte [16]-Annulen (6) als die dipolare Form (5) vorliegt.

Wie sich die Umwandlung von (4) in (3) tatsächlich vollzieht, kann noch nicht entschieden werden. Der thermisch

bzw. photochemisch induzierte Ringschluß unter Beteiligung von acht π -Elektronen sollte nach Orbitalsymmetrie-Überlegungen konrotatorisch bzw. disrotatorisch verlaufen. Zwar ließe sich unsere Reaktion mit diesem Konzept^[7] erklären, doch ist ein ionischer Mechanismus sowohl elektronisch als auch geometrisch ebenso plausibel^[2]. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt (bei 30°C in Aceton: $t_{1/2} \approx 45$ min, in n-Pentan: > 10 Std.), bevorzugen wir den ionischen Mechanismus. Außerdem fanden wir, daß bei der Photolyse von (4) bei -78°C der erlaubte disrotatorische Ringschluß nicht eintrat.

Ein eingegangen am 10. Mai 1971 [Z 448]

- [1] Chemie des Phenalenium-Systems, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: I. Murata, T. Nakazawa u. T. Tatsuoka, Tetrahedron Lett. 1971, 1789.
- [2] I. Murata, T. Nakazawa u. M. Okazaki, Tetrahedron Lett. 1970, 3269.
- [3] I. Murata, T. Nakazawa u. M. Okazaki, Tetrahedron Lett. 1969, 1921.
- [4] Zur Aufnahme des NMR-Spektrums diente ein Varian-HA-100-Spektrometer mit Fourier-Transform-Impuls-Kontrollteil. Wir danken The Application Laboratory, Nippon Electric Varian, Ltd., für diese Messungen.
- [5] B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart u. D. Brittelli, J. Amer. Chem. Soc. 93, 737 (1971).
- [6] D. H. Reid, Tetrahedron 3, 339 (1958).
- [7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbital-Symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 45.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Mechanismus und Anwendung der anionischen Lactampolymerisation

Von Georg Falkenstein^[*]

Mono- und disubstituierte Carbamoyllactame sowie Lactam-N-carbonsäureester wurden als besonders wirksame Aktivatoren für die anionische Lactampolymerisation erkannt.

Es wurde gefunden, daß die aktivierte anionische Lactampolymerisation weitgehend als nucleophile Polyaddition von Lactam-Anionen an das endocyclische Carbonylkohlenstoffatom des jeweils endständigen Acyllactamrings verläuft. Hierdurch erklärt sich auch die Wirkung der genannten Aktivatoren, die das sonst erst sekundär aus Lactam-Anionen und Lactam relativ langsam entstehende erste Polymerisationsglied *N*-ε-Aminocarbamoyllactam ersetzen und somit das Kettenwachstum sofort in Gang bringen.

An einfachen Modellen werden Möglichkeiten zur Optimierung der Aktivatorwirksamkeit gezeigt. Als Richtgrößen können die Hammett-Substitutionskonstanten, die pK_B -Werte des Carbamoylstickstoffatoms der disubstituierten Carbamoyllactame und die Absorptionsbanden der exocyclischen Carbonylgruppen der Lactam-N-carbonsäureester oder monosubstituierten Carbamoyllactame

verwendet werden. Man kann inzwischen Aktivatoren „nach Maß“ herstellen, was bei den sehr verschiedenartigen Polymerisationsverfahren von großem Interesse ist. Die in Gegenwart der neuen Aktivatoren erhaltenen Polymerivate zeichnen sich durch besonders günstige mechanische Eigenschaften aus.

Dem erheblichen Forschungsaufwand, der bisher auf dem Gebiet der anionischen Lactampolymerisation von Firmen und Instituten betrieben wurde, steht bisher nur eine relativ bescheidene Anwendung in der Praxis gegenüber. Die derzeit wichtigsten Verfahren sind der dem Metallgießen ähnliche drucklose Guß von Formteilen und Halbzeugen, der Schleuderguß zur Herstellung rotationssymmetrischer Teile durch Drehen der Form um eine Achse unter Anwendung der Zentrifugalkraft und der Rotationsguß zum Herstellen von Hohlkörpern nach einem zweiachsigen Rotationsprinzip, wobei die Achsen um 90° versetzt sind.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 19. März 1971] [VB 304]

Chemie der Reaktivfarbstoffe

Von Edgar Siegel^[*]

1954 entdeckten Rattee und Stephen, daß Cellulose mit Dichlor-s-Triazin-Farbstoffen aus verdünnter, alkalisch-

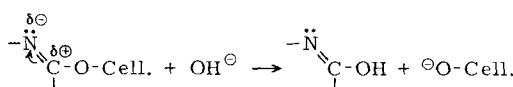
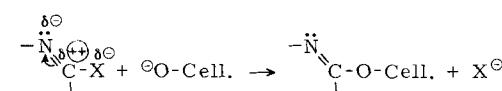
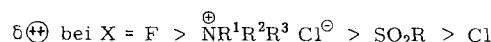
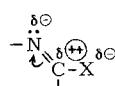
[*] Dr. G. Falkenstein
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Kunststofflaboratorium
67 Ludwigshafen

[*] Dr. E. Siegel
Farbenfabriken Bayer AG, Farben-Forschung
509 Leverkusen

wäßriger Lösung in wirtschaftlich interessanter Ausbeute reagiert, ohne daß die Hauptmenge des gelösten Farbstoffs hydrolysiert. Seither kamen über 40 Sortimente von Reaktivfarbstoffen auf den Markt.

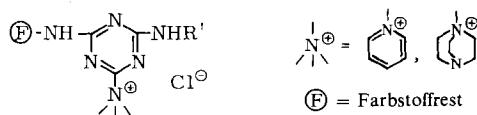
Zu den heute noch wichtigen Mono- und Dichlor-s-triazin-, Trichlor-pyrimidin-, 2,3-Dichlor-chinoxalin-6-carbonyl- und β -Sulfatoäthyl-Sulfon-Farbstoffen kamen in den letzten fünf Jahren eine Reihe neuer Systeme.

Hauptziel der Neuentwicklungen war eine höhere Reaktionsfähigkeit des Farbstoffs mit Cellulose bei gleichzeitig höherer Stabilität, das heißt geringerer Reaktionsfreudigkeit der gebildeten Faser-Farbstoff-Bindung. Dieses Ziel wurde durch den Einsatz von Abgangsgruppen mit höherer Elektronegativität als Chlor erreicht, die eine temporäre, mit der Abgangsgruppe verschwindende Aktivierung am elektrophilen C-Atom bewirken ($\text{HO-Cell.} = \text{Cellulose}$).



Neue Reaktiv-Systeme auf dieser Basis enthalten folgende, in Farbstoffe mit Aminogruppen eingeführte Substituenten: 2,4-Disfluor-5-chlor-pyrimidyl-amino- [Levafix® P-A, Levafix® E-A, Verofix® (Bayer); Drimaren® R, Drimalan® F (Sandoz)]; 2-Methansulfonyl-4-methyl-5-chlor-pyrimidyl-amino- [Levafix® P (Bayer)]; β -(2,2,3,3-Tetrafluor-cyclobutyl)acryl-amino (Hoechst).

Hierher gehören ferner Monochlor-s-triazin-Farbstoffe, deren Reaktionen durch tertiäre Amine katalysiert werden; abgebildet sind die Farbstoffe mit angelagertem Katalysator (ICI, CIBA). Daneben wurde höhere Reaktions-



fähigkeit auch „konventionell“, das heißt ohne temporäre Aktivierung, durch Einführung folgender Gruppen erreicht: 2-Chlor-4-methoxy-s-triazinyl-amino- [Cibacron Pront® (Ciba-Geigy)]; 2,4-Dichlor-pyrimidyl-5-carbonyl-amino- [Reactofil® (Ciba-Geigy)].

Außerdem werden Farbstoffe mit zwei oder mehr Monochlor-s-triazinyl-amino-Gruppen im Molekül eingesetzt [Procion® Supra (ICI)].

In den Calcobound-Farbstoffen der American Cyanamid liegen mit Cellulose in saurer Lösung reagierende *N*-Hydroxymethyl-Melamin-Gruppen vor. α -Bromacryloyl-amino- [Lanasol® (Ciba-Geigy)] und 2,4-Disfluor-5-chlor-pyrimidyl-amino-Farbstoffe (Verofix, Drimalan R) ermöglichen

lichen erstmals die Färbung von Wolle in Fixierausbeuten von mehr als 85–90% und damit in technisch befriedigender Weise.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 23. April 1971 in Tübingen]
[VB 305]

Die Extraktion von Transplutonium-Elementen mit Alkylammoniumsalzen

Von Werner Müller^[1]

Alkylsubstituierte Ammoniumsalze eignen sich zur Extraktion dreiwertiger Transplutonium-Elemente aus konzentrierten Chlorid- oder Nitratlösungen^[1].

In organischer Lösung liegen die Alkylammoniumsalze vorwiegend als Ionenpaare vor; ihre Bildungskonstanten nehmen mit der Stärke der Säure und der Polarität des Verdünnungsmittels zu. Polare Verdünnungsmittel stabilisieren die Ionenpaare, die in sehr verdünnter Lösung dissoziieren können. Die schwache Solvatisierung durch nicht polare Verdünnungsmittel verursacht in konzentrierten Lösungen eine Selbstassoziation der Alkylammoniumsalze und erleichtert die Aufnahme von Hydratwasser und überschüssiger Säure in die organische Phase. Entsprechend wird die Extraktion der Metallkomplexe verstärkt, wenn polare Verdünnungsmittel wie Chloroform durch Alkylbenzole oder Cyclohexan ersetzt werden.

Bei der Extraktion dreiwertiger Transplutonium-Elemente aus schwach sauren, hochkonzentrierten Chloridlösungen durch Tridecylammoniumchlorid entstehen Ionenpaare $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, die mit weiteren Molekülen des Extraktionsmittels assoziiert sein können. Die unterschiedliche Stärke dieser Komplexe gestattet die Trennung der Elementpaare Cf-Es und Am-Cm sowie die Abtrennung der dreiwertigen Lanthanoide. Am und Cm lassen sich durch Extraktion mit quartären Alkylammoniumnitraten aus Lithiumnitratlösung voneinander trennen.

Die Extraktionschromatographie mit Tricaprylmethylammoniumnitrat auf Kieselgurträger, die bisher zur Reinigung von Am und Cm im Milligrammbereich verwendet worden war^[2, 3], konnte inzwischen mit Erfolg zu präparativen Trennungen und Reinigungen von ^{241}Am , ^{243}Am und ^{244}Cm im Multigrammbereich eingesetzt werden^[4].

[GDCh-Ortsverband Saar, am 7. Mai 1971 in Saarbrücken] [VB 307]

[*] Dr. W. Müller
Europäisches Institut für Transurane
75 Karlsruhe 1, Postfach 2266

[1] W. Müller, Actinides Rev. 1, 71 (1967).

[2] E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, K. A. Orlandini u. D. J. Henderson, Radiochim. Acta 8, 127 (1967).

[3] W. Müller, F. Maino u. J. Cl. Toussaint, EUR 4409e (1970).

[4] K. Buijs, F. Maino, W. Müller, J. Reul u. J. Cl. Toussaint, noch unveröffentlicht.

PO-substituierte Carbene

Von Manfred Regitz (Vortr.), Hans Scherer und
Annemarie Liedhegener^[1]

Carbene mit OP(OR)_2 - oder OPR_2 -Gruppen werden durch Photolyse entsprechend substituierter Diazoverbindungen

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. H. Scherer und A. Liedhegener
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11