

α - und ω -Aminoacyl-lactame werden aus den Cbo-amino-säurechloriden und Caprolactam bzw. Pyrrolidin mit tert. Amin in Äther oder Tetrahydrofuran und Abspaltung des Cbo-Restes mit HBr/Eisessig oder H_2/Pd in salzsaurer Lösung erhalten. N-(ϵ -Aminocaproyl)-caprolactam liefert unter innermolekularer Aminolyse 2 Mol Caprolactam und kein Cyclo-diamid; N-Glycyl-caprolactam gibt unter Wasserabspaltung 5-Oxo-1.2-pentamethylen-imidazolin [3].

I zeigt wie Glycinanhydrid im IR-Spektrum keine Amid-II-Bande im Gegensatz zu den größeren Cyclo-diamiden. Daraus und aus seiner leichten Hydrolysierbarkeit ergibt sich die cis-Konfiguration der Amidgruppen. Die „Sprungstelle“ zu den trans-Amiden liegt also wie bei den Lactamen [4] zwischen 8- und 10-Ring (II). Die Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der ringhomologen Cyclo-diamide (Tab. 2) wurden erörtert (kompakter Bau, intermolekulare H-Brücken bei III, höhere Werte bei ungerader Zahl an CH_2 -Gruppen); bei polymerhomologen Ringamiden der Aminobuttersäure und Aminocaprinsäure bis zu den Hexameren schmelzen die geradgliedrigen Ringe höher als die benachbarten ungeradgliedrigen.

Aus Nylon 7, 8 und 9 wurden die entsprechenden Cyclo-diamide durch Methanol-Extraktion und Vakuumsublimation in ca. 1-proz. Ausb. isoliert. Die polymerhomologen Reihen der Cyclo-mono- bis -nonaamide von Nylon 6 und der Cyclo-mono-bis-tetraamide von Nylon 66 lassen sich chromatographisch in einem neuen Gemisch aus Essigester/Aceton/Wasser auftrennen.

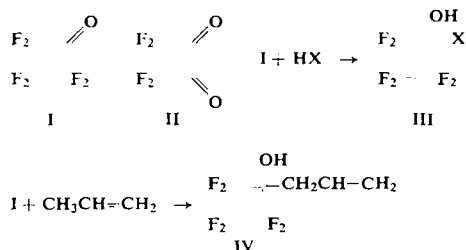
Chromatographisch wurden bei 260°C unter Feuchtigkeitsschluß folgende reversible Umamidierungen zwischen Ringamiden der ϵ -Aminocaprinsäure nachgewiesen: 1. Herausspaltung von Caprolactam unter Bildung des nächst niederen Ringamids, 2. Addition zum doppelt so großen Ringamid. Solche Reaktionen spielen bei der Caprolactam-Polymerisation wegen ihrer geringen Geschwindigkeit jedoch kaum eine Rolle. [VB 619]

Perfluor-cyclobutanone

D. C. England, Wilmington, Del. (USA)

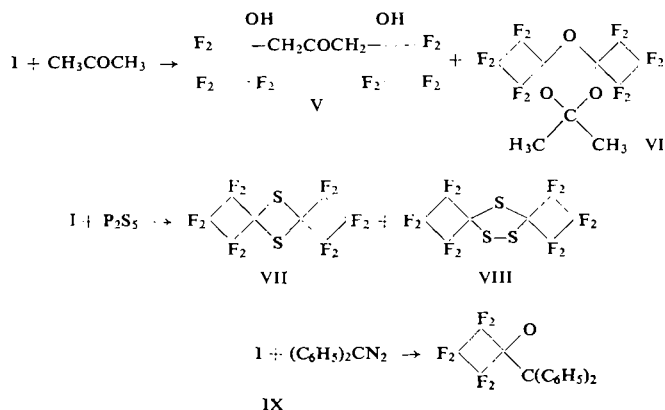
Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/L. und Marburger Chemische Gesellschaft, am 7. Juli 1962

Die Ketone I (schwach gelb, C=O-Frequenz bei 5,4 μ) und II (blau) [5] zeigen ungewöhnliche Reaktionen, die auf eine extreme Polarisierung der Carbonylgruppe zurückgehen. I lagert Halogenwasserstoffe zu destillierbaren α -Halogenalkoholen (III) an [6] und geht zahlreiche elektrophile Substitutionen ein, z. B. mit Propylen zu IV. Benzol wird bei Zimmertemperatur in Gegenwart von $AlCl_3$ substituiert; Aromaten mit elektronenliefernden Substituenten (Toluol, Anisol) benötigen keinen Katalysator.

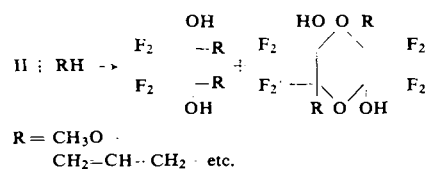


Mit Aceton bildet sich neben dem Substitutionsprodukt V das gemischte Trioxan VI. Die Umwandlung von I in das entsprechende Thioketon mit P_2S_5 gelang nicht, statt dessen

entstanden die Sulfide VII und VIII. Mit Diazoverbindungen (auch solchen, die mit normalen Ketonen nicht reagieren, z. B. Diphenyldiazomethan) liefert I Epoxyde (z. B. IX).



Die Struktur von II wird durch Spaltung zu $HCF_2 - CF_2 - CO_2H$ belegt. Die langwellige Absorption von II (λ_{max} um 650 m μ , $\epsilon = 12$) erklärt sich wahrscheinlich durch die erzwungene cis-Anordnung der Carbonylgruppen. Die Reaktionen von II entsprechen denen von I, jedoch entstehen häufig 1,4-Dioxane als Nebenprodukte:



[VB 622]

Kinetik von Reaktionen des dreiwertigen Chroms

R. E. Hamm, Salt Lake City/USA

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, Stuttgart, am 12. Juli 1962

Vortr. diskutierte die Kinetik von Reaktionen des Dioxalato-diaquo-chromat(III)-Ions, das nach Untersuchungen von Werner [1] in einer cis- und einer trans-Form existiert. Läßt man eine wäßrige Lösung langsam auskristallisieren, so erhält man normalerweise die trans-Form, und zwar deshalb, weil diese weniger löslich ist. Primär ist jedoch in der Lösung die cis-Form vorhanden, wie man zeigen kann, wenn man die wäßrige Lösung in Alkohol eingießt. Läßt man die cis-Form mit einem Mol Hydroxyl-Ionen pro Mol reagieren, so erhält man Dioxalato-hydroxo-aquo-chromat(III), welches unter Ausbildung einer Diol-Bindung ein dimeres Ion ergibt. Die Kinetik dieser Dimerisation wurde spektralphotometrisch untersucht. Die Meßdaten lassen sich am besten durch folgenden Mechanismus deuten: Ein Wasser-Molekül dissoziiert aus dem Komplex ab, und die fünfbindige Zwischenstufe reagiert unter Ausbildung einer ol-Bindung mit einem zweiten Molekül [2]. Der angenommene Mechanismus erklärt alle Meßdaten einschließlich der beobachteten Induktionsperiode.

Auch die trans-cis-Isomerisierung des Dioxalato-diaquo-chromat(III)-Ions wurde kinetisch untersucht. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung bezüglich des Komplex-Ions und ist zwischen $pH = 2$ und $pH = 7$ vom pH unabhängig [3]. Eine Berechnung der Energie, die zur Erreichung der möglichen Übergangszustände in diesem Molekül benötigt wird, zeigt, daß als Übergangszustand wahrscheinlich eine trigonale

- [3] S. Petersen u. E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. 623, 166 (1959).
 [4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957).
 [5] D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 2205 (1961).
 [6] S. Andreades u. D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 4670 (1961).

- [1] A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 406, 261 (1914).
 [2] D. M. Grant u. R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 78, 3006 (1956).
 [3] R. E. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 75, 609 (1953).