

α - und ω -Aminoacyl-lactame werden aus den Cbo-amino-säurechloriden und Caprolactam bzw. Pyrrolidon 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 Hydrolyserbarkeit 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 Aminocapronsäure 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 Vakumsublimation 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.

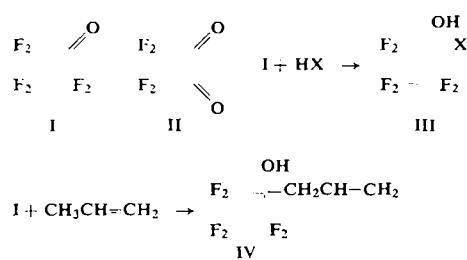
Chromatographisch wurden bei 260 °C unter Feuchtigkeits-ausschluß folgende reversible Umamidierungen zwischen Ringamiden der ϵ -Aminocapronsäure nachgewiesen: 1. Herausspaltung von Caprolactam unter Bildung des nächst niederen Ringamids, 2. Addition zum doppelt so großen Ringamid. Solche Reaktionen spielen 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 -Halogen-alkoholen (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.



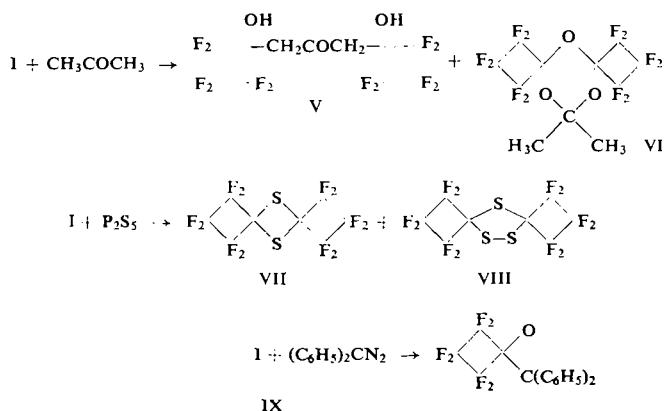
Mit Aceton bildet sich neben dem Substitutionsprodukt V das gemischte Trioxan VI. Die Umwandlung von I in das entsprechende Thioketon mit P_2S_5 gelang nicht, statt dessen

[3] S. Petersen u. E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. 623, 166 (1959).
 [4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957).

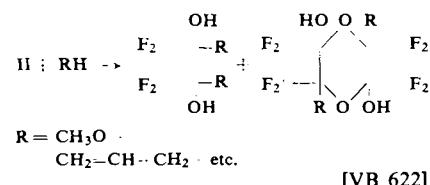
[5] D. C. England, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2205 (1961).

[6] S. Andreades u. D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 4670 (1961).

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 $\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 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:



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 dissoziert 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

- [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).