

RICHARD MÜLLER und HORST BEYER

Über Silikone, XLVIII<sup>1)</sup>

**Entstehung von Trichlorsilyl-trichlor-äthenen und Tetrakis-trichlorsilyl-allen bei der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium-Kupfer-Gemischen<sup>2)</sup>**

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Eingegangen am 16. April 1959)

Bei der Umsetzung von  $\text{CCl}_4$  mit Si/Cu-Gemischen entstehen in geringer Menge weiterhin<sup>3)</sup> die Verbindungen  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}:\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$  (IV) und  $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{SiCl}_3$  (III), deren Konstitutionen bewiesen werden. — Die Bildung von IV wird durch Umsetzung von  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$  mit Kupfer erklärt. Sie führt bei niedriger Temperatur teilweise auch zum  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}:\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$  (IX). III, das bei der Einwirkung von  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_3$  auf Si/Cu-Gemische auch auftritt, entsteht durch  $\beta$ -Spaltung aus  $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot (\text{Cl})_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{SiCl}_3$ .

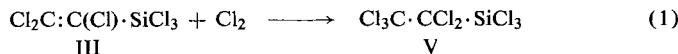
Kürzlich berichteten wir<sup>3)</sup>, daß bei der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Si/Cu-Gemischen besonders oberhalb von  $200^\circ$  (direkte Synthese) neben Silicium-tetrachlorid, Hexachlordin silan und Tetrachloräthylen<sup>4)</sup>, Bis-trichlorsilyl-äthin (I), 1.2-Dichlor-1.2-bis-trichlorsilyl-äthen (II) und wenig Tetrakis-trichlorsilyl-methan gebildet werden. Außer diesen Reaktionsprodukten konnte nun weiterhin in geringen Mengen Trichlorsilyl-trichloräthenen,  $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot (\text{Cl})\text{C}:\text{CCl}_2$ , (III) und Tetrakis-trichlorsilyl-allen,  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}:\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$ , (IV) abgetrennt werden.

KENNZEICHNUNG DES TRICHLORSILYL-TRICHLORÄTHENS (III)

Aus der Elementaranalyse von III (Sdp.  $193 - 194^\circ$ ) errechnete sich  $\text{Si:C:Cl}_{(g)}$ :  $\text{Cl}_{(h)} = 1:2.00:5.88:2.98$  ( $\text{Cl}_{(g)}$  = gesamtes,  $\text{Cl}_{(h)}$  = hydrolysierbares Chlor).

Bei Berücksichtigung des Mol.-Gew. (ber. 264.8; gef. 264) ergibt sich daraus die Strukturformel  $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{SiCl}_3$ .

Die Doppelbindung konnte nicht durch Anlagerung von Brom nach der Methode von KAUFMANN, wohl aber durch Addition von Chlor unter anderen Bedingungen nachgewiesen werden. Dabei entstand Trichlorsilyl-pentachloräthan (V).



Die Darstellung von III (aus Trichlorsilan und Tetrachloräthylen) und dessen Umsetzung nach (1) wurden inzwischen von McBEE und Mitarbeitern<sup>5)</sup> beschrieben.

<sup>1)</sup> 47. Mitteil.: RICH. MÜLLER, R. KÖHNE und S. SLIWINSKI, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> Teil einer bei der Techn. Hochschule Dresden einzureichenden Dissertation.

<sup>3)</sup> RICH. MÜLLER und H. BEYER, Chem. Ber. **92**, 1018 [1959].

<sup>4)</sup> W. PATNODE und R. SCHIESSLER, Amer. Pat. 2381001 [1945]; C. A. **1945**, 4888.

<sup>5)</sup> E. T. MCBEE, C. W. ROBERTS und G. W. R. PUERCKHAUER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2326 [1957].

V konnte von uns auch durch Chlorieren von Äthyltrichlorsilan gewonnen werden.



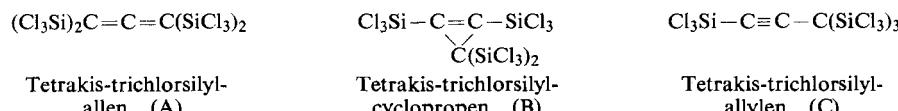
Die nach (1) und (2) erhaltenen Präparate von V waren identisch. Nach (2) erhaltenes V wurde durch Erhitzen mit Kupferpulver in III übergeführt, wodurch dessen Konstitution bewiesen ist.

#### KENNZEICHNUNG DES TETRAKIS-TRICHLORSILYL-ALLENS (IV)

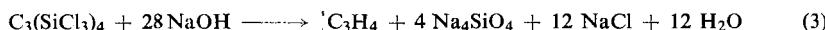
Aus den Rückständen der direkten Synthese konnte eine Flüssigkeit vom Sdp.<sub>2</sub> 124° abgetrennt werden. Sie bildete sich auch durch Dechlorierung von Bis-trichlorsilyl-dichlormethan,  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ , (VI) mit Kupfer. Elementaranalysen beider Präparate ergaben die Zusammensetzung  $(\text{C}_3\text{Cl}_{12}\text{Si}_4)_x$ .

Für  $x = 1$  berechnet sich ein Mol.-Gew. von 573.7. Kryoskop. in Benzol ermittelten wir als Molekulargewichte für das Präparat aus der direkten Synthese 569, 578, für dasjenige aus VI 536, 538.

Das gesamte Chlor ist verseifbar. Die Verbindung enthält also zwölf Si—Cl-Bindungen bzw. vier Trichlorsilylgruppen, die mit drei C-Atomen verbunden sind. Das führt zu folgenden drei möglichen Strukturformeln für IV,

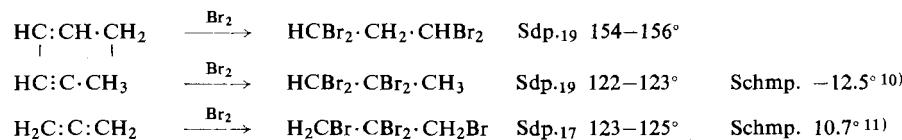


deren Unterscheidung auf eine Identifizierung des „Kohlenstoffgerüstes“ hinausläuft. Deshalb wurden die Trichlorsilylgruppen mit Natronlauge entsprechend der früher<sup>3)</sup> bei I beschriebenen Reaktion abgespalten, wobei sich je nachdem Allen, Cyclopropen bzw. Allylen hätten bilden müssen:



Der dabei entstandene Kohlenwasserstoff hatte ein Durchschnitts-Mol.-Gew. von 40.9 ( $\text{C}_3\text{H}_4$  ber. 40.1). Aus der Dampfdruckkurve wurde durch Extrapolation ein Sdp. von  $-29$  bis  $-30^\circ$  gefunden. Für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_4$  sind folgende Siedepunkte zu fordern: Cyclopropen<sup>6)</sup>  $-35$  bis  $-36^\circ$ ; Allen<sup>7)</sup>  $-32^\circ$ ; Allylen<sup>8)</sup>  $-23.3^\circ$ .

Nach N. DEMJANOW und M. DOJARENKO<sup>9)</sup> entsteht aus Cyclopropen und überschüssigem Brom das 1.1.3.3-Tetrabrom-propan, das sich von den Tetrabromderivaten des Allens und Allylens deutlich durch seinen Sdp. unterscheidet:



<sup>6)</sup> M. SCHLATTER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1733 [1941].

<sup>7)</sup> LESPIEAU, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **140**, 1035 [1905].

<sup>8)</sup> F. MOREHOUSE, Canad. J. Chem. **5**, 306 [1931].

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2200 [1923].

<sup>10)</sup> H. v. RISSEGHEM, Bull. Soc. chim. Belgique **28**, 376 [1919].

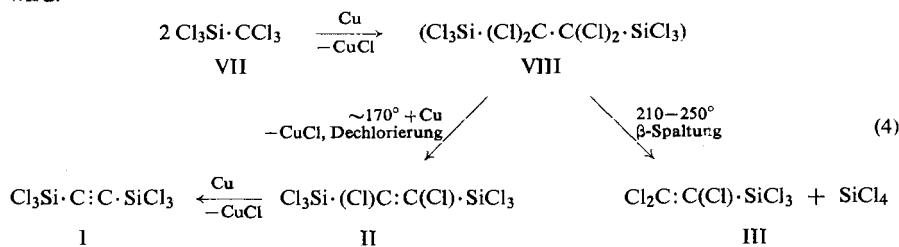
<sup>11)</sup> C. HURD, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1138 [1930].

Da das von uns aus der unbekannten Substanz erhaltene  $C_3H_4Br_4$  (Mol.-Gew. ber. 359.7, gef. 352) bis auf einen kleinen Rückstand einen Sdp.<sub>18</sub> von 124–125° und einen Schmp. von 4° zeigte, kann der nach Gl. (3) gebildete Kohlenwasserstoff kein Cyclopropen gewesen sein. Der Sdp. des  $C_3H_4$  sowie der nach Destillation gefundene Schmp. von dessen Bromderivat deuten vielmehr auf offenbar aus A entstandenes Allen hin. Dagegen spricht zunächst, daß mit ammoniakalischer CuI-Salzlösung im  $C_3H_4$  Allylen qualitativ nachgewiesen wurde. Danach kann das nach Gl. (3) bei uns entstandene Spaltprodukt allenfalls ein Gemisch aus Allen und Allylen sein. Man könnte nun annehmen, daß unter den Bedingungen der Spaltung bereits eine Isomerisation eintrat. Der schließlich gefundene Kohlenwasserstoff müßte dann nicht unbedingt die Struktur der Ausgangsverbindung wiedergeben. Deshalb konnte aus den Spaltversuchen nur geschlossen werden, daß der Verbindung die Formel  $C_3(SiCl_3)_4$  zukommt, mit der auch die Elementaranalysen gut übereinstimmen.

Die Unterscheidung der drei möglichen Strukturformeln erfolgte durch Raman-Spektren. Sie bestätigten für den von uns gefundenen Stoff die Konstitution A. Hierüber wird gesondert berichtet werden.

#### ENTSTEHUNG VON TRICHLORSILYL-TRICHLORÄTHEN (III) UND VON TETRAKIS-TRICHLORSILYL-ALLEN (IV)

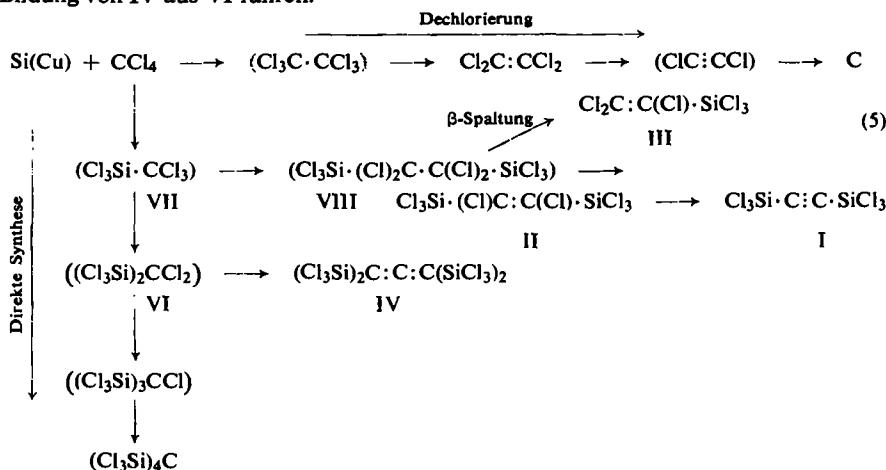
Sowohl bei der direkten Synthese als auch bei der Umsetzung von Trichlorsilyl-trichlormethan (VII) mit Si/Cu-Gemischen, welch letztere im übrigen bevorzugt unter Dechlorierung nach der linken Reaktionsfolge im Schema (4) abläuft, entstand III. Gesonderte Versuche bestätigten, daß III nach dem rechten Ast der Gleichung (4) durch  $\beta$ -Spaltung aus 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-bis-trichlorsilyl-äthan gebildet werden kann. Die  $\beta$ -Spaltung führte oberhalb von 210° fast quantitativ zu sehr reinem III. Durch dessen Bildung wurde andererseits das zwischenzeitliche Entstehen von VIII aus VII nochmals erhärtet. Das Äthanderivat VIII konnte dabei allerdings nicht nachgewiesen werden, weil es offenbar sehr schnell dechloriert<sup>3)</sup> und außerdem gespalten wird.



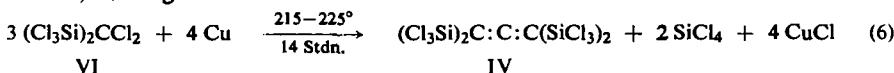
Nach der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte überwiegt bei der Umsetzung von VII mit Silicium in Gegenwart von Kupfer bei 210–220° die Dechlorierung (6.7% I und 26.8% II). Die  $\beta$ -Spaltung tritt dabei zurück (2.7% III).

Das Schema (5) der beobachteten, nebeneinander verlaufenden Umsetzungen zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Silicium zeigt die Bildung von VII, das seinerseits teilweise auf dem Weg der direkten Synthese unter Bildung von VI weiterreagiert.

Daneben finden (durch Kupfer begünstigt) Dechlorierungen statt, die u. a. auch zur Bildung von IV aus VI führen.



Es gelang in besonderen Versuchen, IV aus VI durch Dechlorieren mit Kupfer zu gewinnen, womit die Annahme, daß VI bei der direkten Synthese als Zwischenstufe auftritt, bestätigt wird.



Neben IV entsteht fast die stöchiometrische Menge Siliciumtetrachlorid. Bei  $180-190^\circ$  bildete sich außerdem eine Festsubstanz, deren Elementaranalyse zur Formel  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$  (IX) stimmte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimieren ( $156^\circ$  bei 1 Torr) schmolz Tetrakis-trichlorsilyl-äthen (IX) bei  $170^\circ$ . Dieser Befund steht in Gegensatz zur Angabe von A. D. PETROW und Mitarbeitern<sup>12)</sup>, die als Schmp. für IX  $55-59^\circ$  fanden.

Die Bildung von I, II sowie von IV, die nur durch zwischenzeitliches Auftreten von VII bzw. VI erklärt werden kann, zeigt, daß bei direkter Synthese mit Tetrachlor-kohlenstoff die Chloratome entgegen der Annahme von A. D. PETROW und Mitarbeitern<sup>12)</sup> stufenweise ersetzt werden.

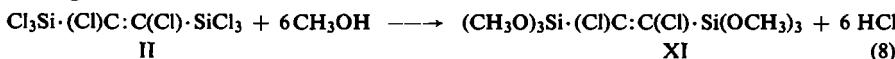
#### ADDITION VON BROM AN BIS-TRICHLORSILYL-ÄTHIN (I)

Früher<sup>3)</sup> wurde die Addition von Chlor an I beschrieben, die in zwei deutlich wahrnehmbaren Stufen über II zu VIII führte. Die Dreifachbindung konnte durch Addition von Brom nach H. P. KAUFMANN nicht nachgewiesen werden. Die Anlagerung erfolgte offenbar zu langsam. Erst bei 100 stdg. Einwirken eines Überschusses von Brom auf I bei  $60-70^\circ$  konnte neben unumgesetzten Ausgangsstoffen nur wenig 1.2-Dibrom-1.2-bis-trichlorsilyl-äthen (X), nicht aber 1.1.2.2-Tetrabrom-1.2-bis-trichlorsilyl-äthan abgetrennt werden.



<sup>12)</sup> A. D. PETROW und Mitarbb., J. allg. Chem. (russ.) **26**, 1248 [1956].

Der bereits geführte<sup>3)</sup> Strukturbeweis für II wurde durch die Darstellung der Methoxyverbindung, des 1.2-Dichlor-1.2-bis-trimethoxysilyl-äthens (XI), vervollständigt:



Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Dr. rer. nat. habil. H. KRIEGSMANN, Anorg. Institut der Techn. Hochschule Dresden, für spektroskopische Untersuchungen, Herrn Dr. rer. nat. habil. H. REUTHER für die Mol.-Gew.-Bestimmungen und Herrn Dr. rer. nat. H. ROTZSCHE für die Durchführung der Analysen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Trichlorsilyl-trichloräthen (III)*

1. Durch direkte Synthese: Die bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte anfallenden Zwischenläufe wurden gesammelt und über eine 1-m-Kolonne mit Raschig-Ringen getrennt. Außer den bereits beschriebenen Verbindungen<sup>3)</sup> konnte III isoliert werden. Sdp.<sub>9</sub> 65°; Sdp.<sub>760</sub> 193–194°.

C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Si (264.8)	Ber. C 9.07	Cl <sub>(g)</sub> 80.33	Cl <sub>(h)</sub> 40.17	Si 10.6
	Gef. C 9.26	Cl <sub>(g)</sub> 80.3	Cl <sub>(h)</sub> 40.6	Si 10.8

2. Durch Umsetzen von Trichlorsilyl-trichlormethan (VII) mit Si/Cu-Gemischen: Die Reaktionsprodukte der bei 210–220° ausgeführten Umsetzung enthielten neben den früher gefundenen Verbindungen 2.7 % III, das durch Rektifizieren über eine 1-m-Füllkörperkolonne rein erhalten wurde.

C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Si	Gef. C 9.03	Cl <sub>(g)</sub> 80.8	Cl <sub>(h)</sub> 40.9	Si 10.7
-----------------------------------	-------------	------------------------	------------------------	---------

3. Durch Dechlorieren von Trichlorsilyl-pentachloräthan (V): 70 g V wurden mit 40 g Kupferpulver 11 Stdn. unter Rühren auf 130–140° erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt i. Vak. vom Rückstand (Cu + CuCl) abgetrennt. Nochmalige Destillation ergab 48 g III (87 % d. Th.) vom Sdp. 194°.

C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Si	Gef. C 9.2	Cl <sub>(g)</sub> 80.5	Cl <sub>(h)</sub> 39.7	Si 10.3
-----------------------------------	------------	------------------------	------------------------	---------

4. Durch β-Spaltung aus 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-bis-trichlorsilyl-äthan (VIII): 62 g VIII wurden 20 Stdn. auf Temperaturen zwischen 130 und 200° erhitzt, ohne daß eine merkliche Spaltung des Ausgangsproduktes einsetzte. Erst bei 210–250° entstanden tiefersiedende Verbindungen, die fortlaufend langsam abgenommen wurden. Nach 10 Stdn. war das Ausgangsprodukt fast vollständig gespalten. Eine Destillation der Reaktionsprodukte ergab 20 g SiCl<sub>4</sub> (83 % d. Th.), 37 g III (97.5 % d. Th.).

C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Si	Gef. C 9.16	Cl <sub>(g)</sub> 80.3	Cl <sub>(h)</sub> 40.35	Si 10.5
SiCl <sub>4</sub> (169.9)	Ber. Cl <sub>(h)</sub>	83.5	Gef. Cl <sub>(h)</sub>	83.5

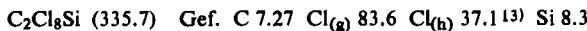
### *Trichlorsilyl-pentachloräthan (V)*

1. Aus III: Beim Chlorieren von 73 g III bei 50–60° wurden in 30 Stdn. 17 g Chlor aufgenommen. Die Reinigung erfolgte durch Rektifizieren über eine 1-m-Vigreux-Kolonne. Sdp.<sub>1</sub> 98°, Schmp. 61°. Ausb. 70 g (76 % d. Th.).

C <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Si (335.7)	Ber. C 7.15	Cl <sub>(g)</sub> 84.49	Cl <sub>(h)</sub> 31.68	Si 8.36
	Gef. C 7.20	Cl <sub>(g)</sub> 83.6	Cl <sub>(h)</sub> 37.3 <sup>13)</sup>	Si 8.4

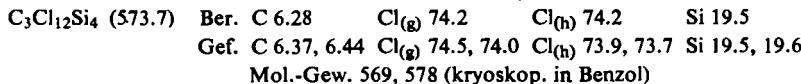
<sup>13)</sup> Auf schon früher<sup>3)</sup> festgestellte zu hohe Werte für hydrolytisch abspaltbares Chlor kommen wir zurück.

**2. Aus Äthyltrichlorsilan:** Durch 64 g Äthyltrichlorsilan wurde 4 Stdn. lang unter UV-Bestrahlung ein schwacher Strom von Chlor geleitet, wobei zunächst mit Eiswasser auf 30 bis 40° gekühlt wurde. Die Chlorierung wurde dann unter Heizen auf 60–70° noch 45 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz (Zunahme 64 g) fortgesetzt. Die Reinigung erfolgte wie oben. Sdp.<sub>1</sub> 98°, Schmp. 62°, Ausb. 100 g (76 % d. Th.).

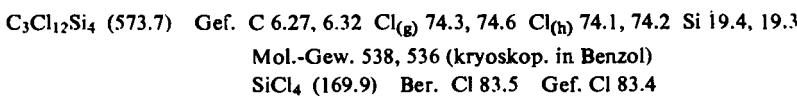


#### Tetrakis-trichlorsilyl-allen (IV)

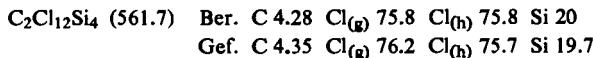
**1. Durch direkte Synthese:** Beim Aufarbeiten der gesammelten, höhersiedenden Rückstände wurde IV durch Rektifikation über eine 1-m-Füllkörperkolonne abgetrennt (Sdp.<sub>2</sub> 124°).



**2. Durch Dechlorieren von Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (VI):** Zu 349 g VI wurden 90 g Kupferpulver hinzugegeben. Nach 14 stdg. Röhren und Erhitzen auf 215–225° wurden bei gleichzeitiger Abnahme von gebildeten niedrigsiedenden Verbindungen durchschnittlich 271 g Reaktionsprodukte i. Vak. vom Rückstand ( $\text{Cu} + \text{CuCl}$ ) abdestilliert. Die anschließende Rektifikation über eine 1-m-Vigreux-Kolonne ergab: 54 g  $\text{SiCl}_4$  (63.2 % d. Th.), 84 g VI, 97.5 g IV (67.7 % d. Th.), Sdp.<sub>2</sub> 124°, 13 g Rückst. (Ausbeuten bezogen auf umgesetztes VI).



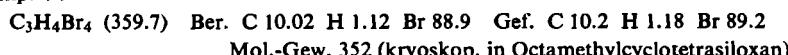
**Tetrakis-trichlorsilyl-äthen (IX) aus Bis-trichlorsilyl-dichlormethan (VI):** Nach 25 stdg. Erhitzen von 349 g VI und 90 g Kupferpulver auf 175–190° wurde das Reaktionsgemisch wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die erhaltenen Produkte (durchschnittl. 275 g) setzen sich wie folgt zusammen: 11 g  $\text{SiCl}_4$ , 154 g VI, 53 g IX (34 % d. Th.), 31 g IV (29.7 % d. Th.), 5 g Rückst. Nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Petroläther und zweimaliger Sublimation (Subl.-P.<sub>1</sub> 156°) schmolz IX bei 170°.



**Spaltung der Si—C-Bindungen des Tetrakis-trichlorsilyl-allens (IV):** 77 g IV wurden mit 35 g Wasser verseift und die entstandene trockene Masse pulverisiert. Nachdem das Pulver mit wenig Wasser überschichtet und der Kolben über ein Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) mit zwei Kühlfallen (Kühlmittel: Trockeneis/Methanol-Gemisch und flüssige Luft) verbunden war, wurden aus einem Tropftrichter langsam 200 ccm konz. Natronlauge zugegeben. Es wurde schließlich so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Nach dreimaligem Umkondensieren konnten trotz Verlustes durch Siedeverzug noch 2.47 g (46 % d. Th.)  $\text{C}_3\text{H}_4$  abgetrennt werden. Aus zehn Dampfdichtebestimmungen wurde ein Durchschnitts-Mol.-Gew. von 40.92 (Streuung zwischen 39.97 und 41.35) ermittelt.

**Tetrabrompropan aus dem aus IV abgespaltenen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_4$ :** Durch 50 g Brom, das bis zum Beginn der Reaktion unter Rückfluß erhitzt wurde, leiteten wir aus einer Kühlfaile 2.47 g  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Anschließend wurde überschüss. Brom entfernt und das Reaktionsprodukt i. Vak. in folgende Fraktionen zerlegt:

15 g (67 % d. Th.) **Tetrabrompropan**, Sdp.<sub>18</sub> 124–125°; 4 g, Sdp.<sub>18</sub> 125–135°; 1 g Rückst., Schmp. 4°.



*1.2-Dibrom-1.2-bis-trichlorsilyl-äthen (X):* 60 g I und 66 g Brom wurden 100 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Bei der anschließenden Destillation konnten Brom und 24 g I zurückgewonnen werden. Der Destillationsrückstand, eine zunächst braune, kristalline Substanz, wurde aus wasserfreiem Petroläther umkristallisiert und i. Vak. destilliert. Es konnten 23 g X (41.4 % d. Th.) isoliert werden. Die nun weiße Verbindung siedete bei 113°/3 Torr und schmolz bei 67–68°.

C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (452.7) Ber. C 5.30 Br 35.3 Cl<sub>(h)</sub> 47.0 Si 12.4  
Gef. C 5.22 Br 33.5 Cl<sub>(h)</sub> 47.3 Si 12.3

*1.2-Dichlor-1.2-bis-trimethoxysilyl-äthen (XI):* Einer Lösung von 48 g II in 25 ccm wasserfreiem Benzol ließ man innerhalb einer Stunde 60 g absolut. *Methanol* zutropfen. Dabei und während des anschließenden 4 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der entstehende Chlorwasserstoff mit Stickstoff aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben. Bei der Rektifikation über eine 1-m-Vigreux-Kolonne konnten 28 g XI (63 % d. Th.), Sdp.<sub>2</sub> 112°, gewonnen werden.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (337.3) Ber. C 28.49 H 5.38 Cl<sub>(g)</sub> 21.02 Cl<sub>(h)</sub> — Si 16.64 OCH<sub>3</sub> 55.2  
Gef. C 28.39 H 5.33 Cl<sub>(g)</sub> 21.1 Cl<sub>(h)</sub> — Si 16.5 OCH<sub>3</sub> 54.8

HELMUT ZAHN und DIETER HILDEBRAND<sup>1)</sup>

### Nonakis-, Decakis-, Undecakis- und Dodecakis- $\epsilon$ -aminocapronsäure<sup>2)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg  
und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 17. April 1959)

Die linearen Poly- $\epsilon$ -aminocapronsäuren, H[HN·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO]<sub>n</sub>OH (I, n = 9 – 12) wurden nach der Anhydridmethode synthetisiert. Die Benzylester wurden aus den Carbobenzoxyderivaten von I mit Benzylalkohol/HCl durch gleichzeitige Decarbobenzoxylierung und Veresterung gewonnen.

Über die Synthese der linearen Oligamide (I) der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure bis zum Octameren (I, n = 8) nach der Anhydridmethode haben wir früher berichtet<sup>3)</sup>. Inzwischen gelang die Synthese der noch größeren Moleküle (I, n = 9–12) in guten Ausbeuten. Somit liegt nunmehr eine geschlossene polymerhomologe Reihe der Poly- $\epsilon$ -aminocapronsäuren aus einheitlichen Verbindungen bis zum Molekulargewicht 1376 vor.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation. D. HILDEBRAND, Univ. Heidelberg 1957.

<sup>2)</sup> XIX. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyesterotyp. XVIII. Mitteil.: B. SEIDEL, Z. physik. Chem., im Druck.

<sup>3)</sup> H. ZAHN und D. HILDEBRAND, Chem. Ber. 90, 320 [1957]. Die synthetischen Beiträge anderer Autoren für I, n = 6, sind in dieser Arbeit aufgezählt.