

*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°.

$C_2Br_2Cl_6Si_2$  (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 absol. *Methanol* zutropfen. Dabei und während des anschließenden 4stdg. Erhitzens 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.

$C_8H_{18}Cl_2O_6Si_2$  (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- ε-aminocaprinsäure<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-ε-aminocaprinsäuren,  $H[HN \cdot (CH_2)_5 \cdot CO]_nOH$  (*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 ε-Aminocaprinsäure 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-ε-aminocaprinsäuren aus einheitlichen Verbindungen bis zum Molekulargewicht 1376 vor.

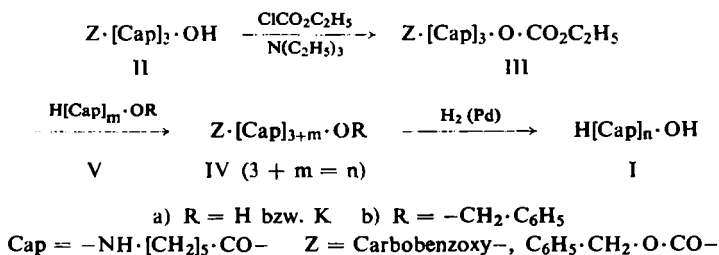
<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. D. HILDEBRAND, Univ. Heidelberg 1957.

<sup>2)</sup> XIX. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyestertyp. 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.

1. SYNTHESEN VON LINEAREN OLIGAMIDEN (I,  $n = 9-12$ )

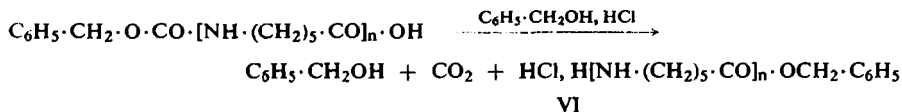
Es wurde ausschließlich mit der in der früheren Mitteilung beschriebenen Anhydridmethode gearbeitet. Carbobenzoxyliertes Trimeres (II) und Chlorameisensäure-äthylester wurden zum gemischten Anhydrid (III) umgesetzt. Dieses wurde durch Einwirkung der Alkalisalze bzw. Benzylester der Oligamide (V) zum gewünschten Carbobenzoxyderivat (IV) (Carbonsäure oder Ester) aminolysiert. Da das gemischte Anhydrid (III) nur unterhalb von  $0^\circ$  beständig ist, andererseits die Aminokomponente der Synthese (V,  $m = 6-9$ ) bei dieser Temperatur nicht mehr löslich war, wurde mit der Variante gearbeitet, daß man die in der Hitze ( $60-70^\circ$ ) gelöste Aminokomponente langsam in die intensiv gekühlte Anhydridlösung einrührte. Vom leichter zugänglichen Z-Derivat (II) wurde ein vierfacher Überschuß eingesetzt ( $S_N2$ -Reaktion). Auf diese Weise gelang der Aufbau der großen Moleküle (IV,  $3 + m = 9-12$ ) mit Ausbeuten bis zu 65%. Die Abtrennung der überschüssigen Z-Carbonsäure (II) bereitete keine Schwierigkeiten, weil diese viel löslicher als das synthetisierte Produkt ist. Um die Aminokomponente (V) abzutrennen, wurde aus 60–75-proz. Essigsäure so lange umkristallisiert, bis das Produkt ninhydrinnegativ, chromatographisch einheitlich und analysenrein war, was bereits nach 3–4 Operationen erreicht wurde.



Die hydrierende Spaltung der Carbobenzoxygruppe bzw. der Benzylester der Verbindungen IV gelang mit durch Pd-Schwarz katalysiertem Wasserstoff und in 90-proz. Alkohol oder Eisessig als Lösungsmittel in 26 Stdn. bei  $45^\circ$ . Die freien Aminocarbonsäuren (I,  $n = 9-12$ ) fielen nach dem Einengen der sehr verdünnten Lösungen aus oder wurden mit Äther gefällt.

2. ESTER DER OLIGO- $\epsilon$ -AMINOCAPRONSÄUREN

Die Benzylester (Vb,  $n = 6-9$ ) ließen sich sehr einfach und in besseren Ausbeuten als durch die früher<sup>3)</sup> beschriebene direkte Veresterung auch durch energische Einwirkung von Benzylalkohol und Salzsäure auf die Carbobenzoxyderivate der Oligamide erhalten, so daß die zeitraubende Hydrogenolyse der Z-Gruppe entfällt und man in einer Stufe den gewünschten Amino-benzylester erhält. Leider gelang die Übertragung dieser Methode auf die Darstellung von Benzylestern von Alanin- und Glycinpeptiden, ausgehend von den Z-Peptiden, nicht.



## 3. EIGENSCHAFTEN DER HOMOLOGEN VERBINDUNGEN

Die *Molekulargewichte* wurden durch Endgruppentitration nach J. E. WALTZ und G. B. TAYLOR<sup>4)</sup> sowie E. ATHERTON, D. A. DOWNEY und R. H. PETERS<sup>5)</sup> bestimmt. Die Titration der Aminoendgruppen erwies sich hierbei als genauer.

Tab. 1. Amino-oligamid-capronsäuren  $H[Cap]_n \cdot OH$ 

$H[Cap]_n \cdot OH$ n	Mol.-Gew.		Schmp. °C	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
9	1036	1027	211.2	208–211
10	1149	1172	211.6	212–213
11	1263	1280	212.0	209–212
12	1376	1401	212.4	211–213

Tab. 2. Carbobenzoxo-oligamid-capronsäuren  $Z \cdot [Cap]_n \cdot OH$ 

$Z \cdot [Cap]_n \cdot OH$ n	Mol.-Gew.		Schmp. °C	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
9	1170	1154	195	195–196
10	1284	1302	200	200–201
11	1397	1415	204	204–205
12	1510	1535	208	208–209

Tab. 3. Carbobenzoxo-oligamid-capronsäureester  $Z \cdot [Cap]_n \cdot OBz$  (n = 5–10)

$Z \cdot [Cap]_n \cdot OBz$ , n =	5	6	7	8	9	10
Schmp. °C	169–170	186	194	198–199	203–204	206

Die *Schmelzpunkte* der freien Oligamide wie ihrer Carbobenzoxyderivate gehorchen der VAN DER WYKschen Regel<sup>6)</sup>. Wenn man die ursprünglich von uns verwendete Polymerisationszahl  $n$  nach B. SEIDEL<sup>7)</sup> durch die Kettengliedzahl  $z$  ersetzt, lassen sich sämtliche experimentellen Werte durch die Formel

$$1/T_F = a + b/z$$

befriedigend wiedergeben. Dem in Abbild. 1 gezeigten Schmelzpunktsverlauf der Z-Oligo- $\epsilon$ -aminocapronsäuren (untere Kurve) sind die von SEIDEL ermittelten Konstanten

$$a = 0.001897 \quad b = 0.01736 \quad z = \text{Gliederzahl}$$

zugrunde gelegt. Die obere Kurve gibt den Schmelzpunktsverlauf der freien Oligamide wieder nach der Gleichung

$$1/T_F = a + b/n \quad a = 0.002048 \quad b = 0.000150$$

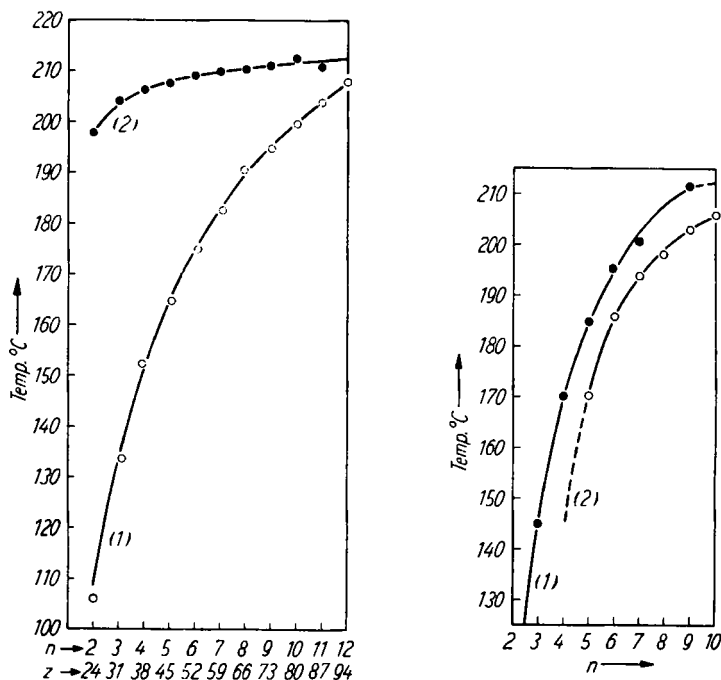
4) Analytic. Chem. 19, 448 [1947].

5) Textile Res. J. 25, 977 [1955].

6) K. H. MEYER und A. VAN DER WYK, Helv. chim. Acta 20, 1313 [1937].

7) Dissertat. Univ. Heidelberg 1957.

Diese theoretischen Kurven erlaubten uns die Voraussage der Schmelzpunkte der höheren Verbindungen auf  $\pm 1^\circ$ . In Abbild. 2 sind die Schmelzpunktskurven für die Benzylester-hydrochloride und die Carbobenzoxy-benzylester wiedergegeben. Mit wachsendem Molekulargewicht nehmen die Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten stark ab.



Abbild. 1 (links). Schmelzpunktsverlauf der Z-Oligo-ε-aminocapronsäuren (1) und der Oligo-ε-aminocapronsäuren (2). (Die durchgezogenen Kurven entsprechen den nach VAN DER WYK<sup>6)</sup> berechneten Werten. Die Punkte sind die experimentell ermittelten Werte.)

Abbild. 2 (rechts). Schmelzpunktsverlauf der Oligamid-benzylester-hydrochloride (1) und der Carbobenzoxy-oligamid-benzylester (2)

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMIE, Düsseldorf, für Sachbeihilfen. Das FORSCHUNGSKURATORIUM GESAMTTXTIL unterstützte die Arbeiten durch Zuschüsse. Den FARBENFABRIKEN BAYER AG., WERK DORMAGEN, danken wir für die Überlassung von reiner ε-Aminocapronsäure.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## Synthesen der linearen Oligamide

1. Nonakis- $\epsilon$ -aminocaprinsäure

a) *Carbobenzoxy-nonakis- $\epsilon$ -aminocaprinsäure* (IVa,  $n = 9$ ): Die Lösung von 14.7 g II in 500 ccm Dimethylformamid wurde bei  $-5^\circ$  mit 3.6 g *Chlorameisensäure-äthylester* und 3.3 g Triäthylamin und hierauf mit einer  $30^\circ$  warmen Lösung von 6.9 g Va,  $m = 6$ , in 60 ccm 0.5  $n$  KOH und 80 ccm Äthanol versetzt, wobei die Temperatur des Ansatzes auf  $-5^\circ$  gehalten wurde. Nach 3 Stdn. wurde erwärmt. Dabei bildete sich eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen das K-Salz des Z-Nonameren in fester Form ausschied. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit Dimethylformamid und mit 0.5  $n$  alkohol. Kalilauge gründlich gewaschen und nicht umgesetztes Ausgangsprodukt entfernt. Das getrocknete Rohprodukt wurde in siedendem Eisessig gelöst und das Filtrat noch in der Wärme mit wenig Wasser versetzt. Der erhaltene Niederschlag war gut filtrierbar und wurde noch feucht mit kochendem Essigester extrahiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 60-proz. Essigsäure lag der Schmp. bei  $195-196^\circ$ . Ausb. 7.5 g (63 % d. Th.), bezogen auf das freie Hexamere. Die Verb. kann auch aus viel 95-proz. Alkohol oder Dimethylformamid umkristallisiert werden.

$C_{62}H_{107}N_9O_{12}$  (1170.5) Ber. C 63.61 H 9.21 N 10.78 Gef. C 63.27 H 9.17 N 10.92

b) *Nonakis- $\epsilon$ -aminocaprinsäure* (I,  $n = 9$ ): Hydrierung in Eisessig: 10 g IVa,  $n = 9$ , wurden in 700 ccm Eisessig mit 10 g Pd-Schwarz 20 Stdn. bei  $40^\circ$  hydriert. Ausb. 9.5 g (95 % d. Th.)  $CH_3COO^\ominus$ ,  $H_2^\oplus[Cap]_9 \cdot OH$ , Schmp.  $205-207^\circ$ .

$C_{54}H_{102}N_9O_{10}^\oplus C_2H_3O_2^\ominus$  (1096.5) Ber. C 61.20 H 9.68 N 11.51  
Gef. C 61.14 H 9.43 N 11.69

1 g Z-[Cap] $_9 \cdot OBz$  (IVb,  $n = 9$ ) wurde in 100 ccm Eisessig in Gegenwart von 2 g Pd-Schwarz bei  $50^\circ$  24 Stdn. hydriert. Ausb. 0.75 g (91 % d. Th.) vom Schmp.  $209-210^\circ$ .

Hydrierung in Propanol/Wasser: 1 g Z-[Cap] $_9 \cdot OH$  (IVa,  $n = 9$ ) wurde in 200 ccm Propanol/Wasser (95:5) 24 Stdn. bei  $55^\circ$  hydriert. Nach Einengen des vom Katalysator befreiten Lösungsmittels wurden 0.92 g flockiger, schwer filtrierbarer Niederschlag vom Schmp.  $209-211^\circ$  erhalten. Ausb. 92 % d. Th.

$C_{54}H_{101}N_9O_{10}$  (1036.4) Ber. C 62.58 H 9.81 N 12.16 Gef. C 62.54 H 9.72 N 12.36

2. Decakis- $\epsilon$ -aminocaprinsäure

a) *Carbobenzoxy-decakis- $\epsilon$ -aminocaprinsäure* (IVa,  $n = 10$ ): 14.7 g II wurden in III übergeführt und mit einer  $70^\circ$  warmen Lösung von 8 g freiem Heptameren (I,  $n = 7$ ) in 10 ccm 2  $n$  KOH und 9 ccm Äthanol versetzt. Die Temp. der gut gekühlten Lösung des gemischten Anhydrids stieg dabei nicht über  $-3^\circ$  an. Die Reaktionsflüssigkeit trübte sich. Nach 30 Min. erwärmte man auf Raumtemperatur. Nach 2-3 Stdn. wurde abgesaugt und der schmierige, weiße Niederschlag mit warmem Dimethylformamid, warmer wäbr.-alkohol. Kalilauge und Wasser gründlich gewaschen. Die Umkristallisation erfolgte in Eisessig/Wasser, indem die warme, klare Lösung in Eisessig mit so viel Wasser versetzt wurde, daß gerade eine Ausfällung erfolgte. Dann wurde durch Aufkochen wieder eine klare Lösung hergestellt, aus welcher in der Kälte allmählich ein feinkörniger, gut filtrierbarer Niederschlag ausfiel. Man kann die Verbindung auch aus 70-proz. Essigsäure umkristallisieren. Ausb. 5.4 g (42 % d. Th.) vom Schmp.  $200-201^\circ$ .

$C_{68}H_{118}N_{10}O_{13}$  (1283.7) Ber. C 63.61 H 9.26 N 10.19 Gef. C 63.42 H 9.35 N 11.02

b) *Decakis- $\epsilon$ -aminocaprinsäure* (I,  $n = 10$ ): Hydrierung in Eisessig: 1 g Z-[Cap] $_{10} \cdot OH$  wurde in 200 ccm Eisessig mit 3 g Pd-Schwarz 24 Stdn. bei  $40^\circ$  hydriert. Ausb. 850 mg (94 % d. Th.) vom Schmp.  $210-211^\circ$ .

1 g  $Z \cdot [Cap]_{10} \cdot OBz$  wurde in 150 ccm Eisessig mit 3 g Pd-Schwarz 25 Stdn. bei 50° hydriert. Ausb. 700 mg (93 % d. Th.) vom Schmp. 212–213°. Misch-Schmp. 212°.

Hydrierung in Alkohol: 1 g  $Z \cdot [Cap]_{10} \cdot OH$  wurde in 600 ccm Alkohol(p.a.)/Wasser (90:10) mit 6 g Pd-Schwarz 20 Stdn. bei 45° hydriert. Beim Einengen des Lösungsmittels erhielten wir 870 mg (96 % d. Th.) vom Schmp. 212–213°.

$C_{60}H_{112}N_{10}O_{11}$  (1149.7) Ber. C 62.67 H 9.82 N 12.18 Gef. C 62.87 H 9.86 N 12.13

### 3. Undecakis-ε-aminocaprinsäure

a) *Carbobenzoxy-undecakis-ε-aminocaprinsäure* (IVa,  $n = 11$ ): 14.7 g II wurden in 800 ccm Dimethylformamid bei –5 bis –3° in III übergeführt und mit einer klaren Lösung von 9.2 g Va,  $m = 8$ , in 40 ccm 1 n KOH und 160 ccm Äthanol versetzt. Nach 3 Stdn. wurde der sich bildende Niederschlag abgesaugt und aus 70-proz. Eisessig umkristallisiert. Ausb. nach der üblichen Aufarbeitung 4 g (29 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus 1.5 l 90-proz. Äthanol umkristallisiert.

$C_{74}H_{129}N_{11}O_{14}$  (1396.8) Ber. C 63.62 H 9.31 N 11.05 Gef. C 63.73 H 9.17 N 11.03

b) *Undecakis-ε-aminocaprinsäure* (I,  $n = 11$ ): Hydrierung in Eisessig: 1 g  $Z \cdot [Cap]_{11} \cdot OH$  wurde in 200 ccm Eisessig bei 40° mit 3 g Pd-Schwarz 24 Stdn. hydriert. Ausb. 850 mg (94 % d. Th.) vom Schmp. 209–211°.

Hydrierung in Alkohol: 1 g  $Z \cdot [Cap]_{11} \cdot OH$  wurde in 600 ccm Alkohol(p.a.)/Wasser (90:10) mit 6 g Pd-Schwarz 20 Stdn. bei 45° hydriert. Ausb. 780 mg (86 % d. Th.) vom Schmp. 212°.

$C_{66}H_{123}N_{11}O_{12}$  (1262.7) Ber. C 62.80 H 9.82 N 12.20 Gef. C 63.00 H 9.88 N 12.28

### 4. Dodekakis-ε-aminocaprinsäure

a) *Carbobenzoxy-dodekakis-ε-aminocaprinsäure* (IVa,  $n = 12$ ): 19.6 g II wurden mit 4.3 g Chlorameisensäure-äthylester und 4 g Triäthylamin in III übergeführt und bei –5 bis –3° mit einer 60° warmen Lösung von 11.7 g  $H[Cap]_9 \cdot OH$  in 50 ccm 1 n KOH und 200 ccm Äthanol versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beschrieben. Nach 6maligem Umkristallisieren aus 70-proz. Eisessig und schließlich aus 2 l 90-proz. Alkohol wurden 3 g (20 % d. Th.) ninhydrinnegatives, weißes Pulver vom Schmp. 208–209° erhalten.

$C_{80}H_{140}N_{12}O_{15}$  (1510.0) Ber. C 63.63 H 9.35 N 11.14 Gef. C 63.19 H 9.60 N 11.29

b) *Dodekakis-ε-aminocaprinsäure* (I,  $n = 12$ ): Hydrierung in Eisessig: 1 g  $Z \cdot [Cap]_{12} \cdot OH$  wurde in 200 ccm Eisessig bei 40° mit 3 g Pd-Schwarz 24 Stdn. hydriert. Ausb. 820 mg (90 % d. Th.) vom Schmp. 210–212°.

Hydrierung in Alkohol: 1 g  $Z \cdot [Cap]_{12} \cdot OH$  wurde in 600 ccm Alkohol(p.a.)/Wasser (90:10) bei 45° mit 6 g Pd-Schwarz 26 Stdn. hydriert. Beim Einengen der Lösung erhielten wir 790 mg (87 % d. Th.) vom Schmp. 210–213°.

$C_{72}H_{134}N_{12}O_{13}$  (1375.9) Ber. C 62.86 H 9.82 N 12.22 Gef. C 61.65 H 9.69 N 12.33

### Ester der Oligamid-caprinsäuren

5. a) *Carbobenzoxy-pentakis-ε-aminocaprinsäure-benzylester* (IVb,  $n = 5$ ): 14.7 g II wurden über das gemischte Anhydrid III bei –3° mit 11.1 g Vb,  $m = 2$ , umgesetzt. Nach den beschriebenen Zeiten wurde die Kühlung entfernt und das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt. Obwohl es sich hier nicht darum handelte, ein Salz in eine freie Säure zu verwandeln, bewährte sich auch hier die Methode, das Rohprodukt zunächst aus Eisessig mit Wasser zu fällen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir eine Ausbeute von 15 g (62 % d. Th.) vom Schmp. 169–170°.

$C_{45}H_{69}N_5O_8$  (808.0) Ber. C 66.89 H 8.61 N 8.67 Gef. C 66.85 H 8.40 N 8.75

b) *Hydrochlorid des Pentakis-ε-aminocapronsäure-benzylesters* (VI,  $n = 5$ ): 5 g  $Z \cdot [Cap]_5 \cdot OH$  wurden in 100 ccm *Benzylalkohol* gelöst und unter Eiskühlung mit HCl gesättigt. Nach 10stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde 80 Min. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß auf dem Dampfbad erhitzt und dann i. Vak. das Veresterungswasser abdestilliert. Nach abermaligem Sättigen mit HCl wurde bei 0.2 Torr eingedampft und der Rückstand aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 177°. Ausb. 3.9 g (80 % d. Th.). Misch-Schmp. 176°<sup>3)</sup>.

6. a) *Carbobenzoxy-hexakis-ε-aminocapronsäure-benzylester* (IVb,  $n = 6$ ): 4.9 g II wurden in 500 ccm Dimethylformamid über III mit einer Lösung von 4.8 g VI,  $n = 3$ , umgesetzt. Nach 3 Stdn. wurde der *Z-Hexamid-benzylester* abgesaugt und aus 50-proz. Essigsäure bzw. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 186°. Ausb. 6 g (65 % d. Th.).

$C_{51}H_{80}N_6O_9$  (921.2) Ber. C 66.50 H 8.76 N 9.13 Gef. C 66.50 H 8.89 N 9.11

b) *Hydrochlorid des Hexakis-ε-aminocapronsäure-benzylesters* (VI,  $n = 6$ ): Darstellung wie beschrieben. Aus Alkohol oder Dimethylformamid umkristallisiert, Ausb. 81 % d. Th. vom Schmp. 194–195°. Misch-Schmp.<sup>3)</sup> 193–194°.

7. a) *Carbobenzoxy-heptakis-ε-aminocapronsäure-benzylester* (IVb,  $n = 7$ ): Darstellung wie beschrieben. 8.9 g II wurden in 600 ccm Dimethylformamid bei –3° mit einer 60° warmen Lösung von 5.9 g VI,  $n = 4$ , in 50 ccm feuchtem Dimethylformamid umgesetzt. Aus Essig enthaltendem Alkohol umkristallisiert, Ausb. 10 g (67 % d. Th.) vom Schmp. 194°.

$C_{57}H_{91}N_7O_{10}$  (1034.4) Ber. C 66.20 H 8.85 N 9.48 Gef. C 66.10 H 9.06 N 9.52

b) *Hydrochlorid des Heptakis-ε-aminocapronsäure-benzylesters* (VI,  $n = 7$ ): Darstellung wie beschrieben. Aus Alkohol oder Dimethylformamid umkristallisiert, Ausb. 80 % d. Th. vom Schmp. 200–202°.

$C_{49}H_{85}N_7O_8 \cdot HCl$  (935.7) Ber. C 62.87 H 9.26 Cl 3.79 N 10.48

Gef. C 62.34 H 9.20 Cl 3.15 N 10.36

8. *Carbobenzoxy-octakis-ε-aminocapronsäure-benzylester* (IVb,  $n = 8$ ): 8.9 g II wurden wie beschrieben mit 7.1 g VI,  $n = 5$ , umgesetzt und aufgearbeitet. Nach dem üblichen Umkristallisieren erhielten wir 9.6 g (60 % d. Th.) vom Schmp. 198–199°.

$C_{63}H_{102}N_8O_{11}$  (1147.5) Ber. C 65.94 H 8.96 N 9.76 Gef. C 65.45 H 9.03 N 9.49

9. a) *Carbobenzoxy-nonakis-ε-aminocapronsäure-benzylester* (IVb,  $n = 9$ ): 14.7 g II wurden über das gemischte Anhydrid mit 8.2 g VI,  $n = 6$ , umgesetzt. Der Ester wurde in einer klaren wasserhaltigen Lösung von 150 ccm 70° warmem Dimethylformamid zugegeben. Aus dem durch Umfällen vorgereinigten Rohprodukt erhielten wir durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol 8 g (63.5 % d. Th.) reinen Ester vom Schmp. 203–204°. Die Verbindung kann auch aus Dimethylformamid umkristallisiert werden.

$C_{69}H_{113}N_9O_{12}$  (1260.6) Ber. C 65.77 H 9.04 N 10.01 Gef. C 65.53 H 8.95 N 10.18

b) *Hydrochlorid des Nonakis-ε-aminocapronsäure-benzylesters* (VI,  $n = 9$ ): 2 g I ( $n = 9$ ) wurden in 100 ccm frisch destilliertem *Benzylalkohol* gelöst und unter Kühlung mit HCl gesättigt. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank wurde 45 Min. i. Vak. der Ölpumpe erhitzt und abermals mit HCl gesättigt. Nach einigen Stdn. wurde der überschüssige Benzylalkohol bei 0.2 Torr abdestilliert und der Rückstand mit Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (69 % d. Th.) vom Schmp. 212–213°.

$C_{61}H_{106}N_9O_{10} \cdot HCl$  (1161.9) Ber. C 63.04 H 9.29 Cl 3.05 N 10.85

Gef. C 62.56 H 9.29 Cl 2.63 N 10.74

10. *Carbobenzoxy-decakis-ε-aminocaprinsäure-benzylester* (IVb,  $n = 10$ ): 14.7 g II wurden über das gemischte Anhydrid mit einer 70° warmen Lösung von 9.3 g VI,  $n = 7$ , in 200 ccm feuchtem Dimethylformamid umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 7 g (51 % d. Th.) vom Schmp. 206°. Zur Analyse wurde aus 600 ccm etwas Eisessig enthaltendem Alkohol umkristallisiert.

$C_{75}H_{124}N_{10}O_{13}$  (1373.7) Ber. C 65.56 H 9.10 N 10.20 Gef. C 65.32 H 9.37 N 10.27

## HANS-WERNER WANZLICK und OSWALD WOLF

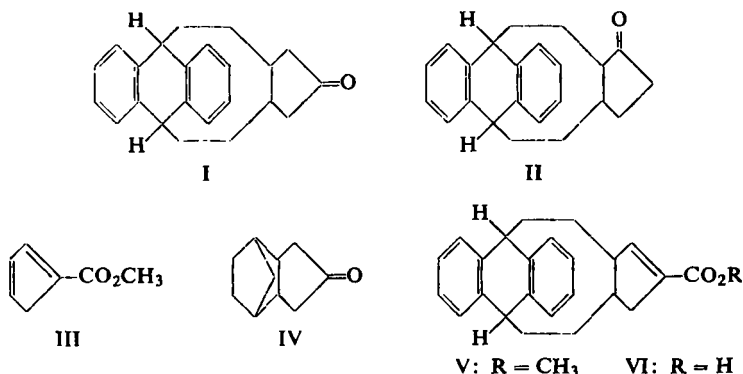
### Anthracen-Addukte der Cyclopentenone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 20. April 1959)

Die Darstellung der Cyclopentenon-Anthracen-Addukte I und II wird beschrieben.

Das Keton I, mit dessen Hilfe wir das inzwischen von K. ALDER und F. H. FLOCK<sup>1)</sup> erhaltene Cyclopenten-(1)-on-(4) zugänglich machen wollten, wurde — ausgehend vom Cyclopentadiencarbonsäure-methylester<sup>2)</sup> — dargestellt. Nach K. ALDER und Mitarbeiter<sup>3)</sup> kommt diesem die Konstitution III zu. Der Beweis gründet sich auf die Tatsache, daß die Umwandlung des Dienadduktes aus III und Cyclopentadien in das Keton IV gelingt.



Zur Darstellung von I konnten wir im wesentlichen analog vorgehen. Diensynthese von III mit Anthracen und Verseifung des nicht isolierten Esters V ergab die Säure VI, die sich nach CURTIUS-OESTERLIN zum Keton I abbauen ließ.

<sup>1)</sup> Chem. Ber. **89**, 1732 [1956].

<sup>2)</sup> J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 68 [1901].

<sup>3)</sup> K. ALDER, F. H. FLOCK, A. HAUSWEILER und R. REEBER, Chem. Ber. **87**, 1752 [1954].