

HELMUT ZAHN, HEINZ-DIETER STOLPER¹⁾
und GERHARD HEIDEMANN

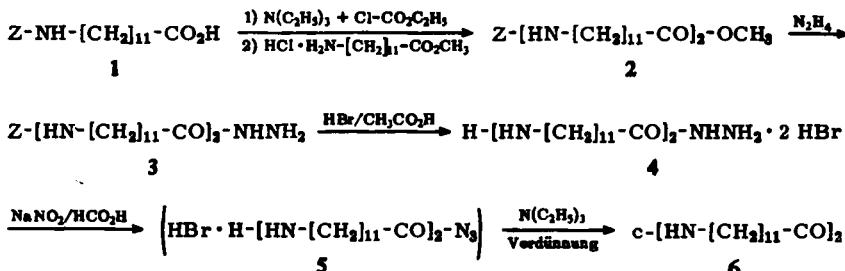
Cyclo-bis-[ω -amino-dodecansäure]-amid²⁾

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 10. April 1965)

Cyclo-bis-[ω -amino-dodecansäure]-amid wird dargestellt und charakterisiert.

Die in technischen Polyamiden enthaltenen cyclischen Oligoamide lassen sich extrahieren und durch Kristallisation oder Hochvakuumsublimation fraktionieren³⁾. Eine sehr wirksame Auf trennung der Extrakte technischer Polyamide durch Gelfiltration wurde kürzlich von P. Kusch erreicht⁴⁾. Ihm gelang auch die Isolierung der cyclischen Amide c-[HN-[CH₂]₁₁-CO]_n mit n = 1 und 2 aus technischem Nylon 12.

Zu Vergleichszwecken und zum Studium der physikalischen Eigenschaften wurde Cyclo-bis-[ω -amino-dodecansäure]-amid (6) synthetisiert. Die Synthese wurde in Analogie zu früheren Arbeiten³⁾ nach der Azid-Methode⁵⁾ unter Verdünnungsbedingungen⁶⁾ durchgeführt. Das folgende Schema⁷⁾ gibt den Verlauf der Synthese wieder:



Die Darstellung der zum Ringschluß benötigten linearen Verbindungen 1–4 erfolgte nach üblichen Methoden³⁾. Die Aminogruppen wurden durch den Benzyl-oxy carbonyl-Rest Z geschützt und die Amidbindungen nach der Methode des gemischten Anhydrids⁸⁾ mit Chlorameisensäure-äthylester geknüpft. Die Schutzgruppe wurde mit Bromwasserstoff/Eisessig⁹⁾ abgespalten.

- 1) Auszug aus der Dissertation. H. D. Stolper, Techn. Hochschule Aachen 1963.
- 2) 41. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyester Typ; 40. Mitteil. vgl. H. Zahn und P. Kusch, Chem. Ber. 98, 2588 (1965).
- 3) Vgl. H. Zahn und G. B. Gleitsmann, Angew. Chem. 75, 772 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 410 (1963).
- 4) P. Kusch, unveröffentlichte Versuche.
- 5) Th. Curtius, Ber. dtsc. chem. Ges. 35, 3226 (1902).
- 6) J. C. Sheehan und W. L. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 (1954) und 77, 6391 (1955).
- 7) Abkürzungen: Z = -CO-O-CH₂-C₆H₅; c = cyclisch.
- 8) R. A. Boissonnas, Helv. chim. Acta 34, 874 (1951); Th. Wieland und H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 572, 190 (1951); J. R. Vaughan und R. L. Osato, J. Amer. chem. Soc. 74, 676 (1952).
- 9) D. Ben-Ishai und A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 (1952).

Das Cycloisierungsprodukt wurde durch mehrfaches Umkristallieren aus wäßrigem Methanol gereinigt. Das Cycloamid **6** ist in Alkoholen gut löslich und kristallisiert in Nadeln oder rechteckigen Blättchen. Beide Modifikationen schmelzen bei 212°. Den gleichen Schmelzpunkt hat auch das von Kusch⁴⁾ aus technischem Nylon 12 isolierte Cyclo-bis-[ω -amino-dodecansäure]-amid.

Die Verbindung war chromatographisch einheitlich. Das bereits bei der dünnenschicht-chromatographischen Analyse anderer cyclischer Amide¹⁰⁾ auf Kieselgelschichten verwendete Laufmittel SBA (sek.-Butylalkohol/Ameisensäure/Wasser = 75:15:10) war zwar brauchbar, doch eignet sich in diesem Fall Amylalkohol weit besser, weil dann alle linearen Oligomeren am Start bleiben. Der R_F -Wert des Cycloamids **6** beträgt 0.65 (Kieselgel G, Amylalkohol, Raumtemp.).

Das Cycloamid **6** wurde röntgenographisch durch Debye-Scherrer- und Kratky-Aufnahmen charakterisiert. Netzebenenabstände der blättchenförmigen Modifikation: 15; 8.6; 7.7; 5.4; 5.0; 4.46; 4.02; 3.82; 3.60; 2.85; 2.51 Å. Die intensivsten Reflexe entsprechen den Netzebenenabständen von 4.46 und 4.02 Å. Netzebenenabstände der nadelförmigen Modifikation: 15; 8.1; 5.0; 4.70; 4.46; 4.15; 3.94; 3.60 Å. Der intensivste Reflex entspricht einem Netzebenenabstand von 4.70 Å.

Die Infrarotspektren beider Modifikationen des Cycloamids **6** zeigen, daß die Amidgruppen in *trans*-Konformation vorliegen.

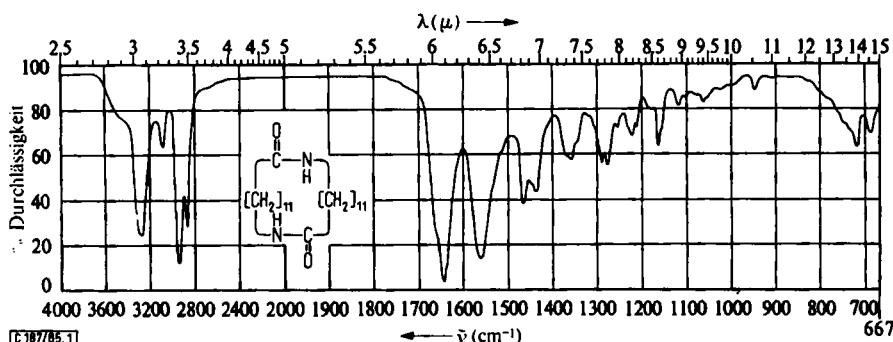


Abbildung 1. IR-Spektrum der blättchenförmigen Modifikation des Cycloamids **6**

Im 7-μ-Gebiet werden nur zwei ausgeprägte Banden bei 1465 und 1435/cm beobachtet. Erstere ist den Deformationsschwingungen der *endo*-ständigen Methylengruppen zuzuordnen und die zweite den Deformationsschwingungen der α -ständigen Methylengruppen in *gauche*-Konformation zu den Amidgruppen. Es sind in beiden Modifikationen keine α -ständigen Methylengruppen in *trans*-Konformation zu Amidgruppen vorhanden, die bei 1474 und 1416/cm absorbieren sollten¹¹⁾.

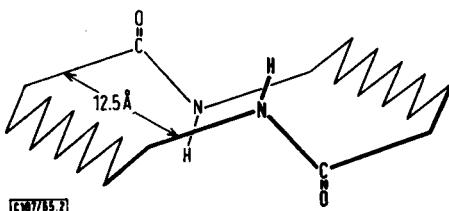
Nach Dale¹²⁾ haben alle cyclischen Dilactame mit gleicher aber ungerader Anzahl CH₂-Gruppen zwischen den Amidgruppen eine stabile Konformation, wie in Abbild. 2

10) G. Heidemann, P. Kusch und H.-J. Nettelbeck, Z. analyt. Chem. (1965), im Druck.

11) G. Heidemann und H. Zahn, Makromolekulare Chem. 62, 123 (1963).

12) J. Dale, J. chem. Soc. [London] 1963, 93; J. Dale und R. Coulon, J. chem. Soc. [London] 1964, 182.

für das Dilactam **6** schematisch dargestellt. Für diese Verbindung war danach ein höherer Schmelzpunkt zu erwarten als für das Dilactam aus ω -Amino-undecansäure, der von *Zahn* und *Kunde*¹³⁾ mit 186–187° angegeben wird.



Abbild. 2. Konformation des Cycloamids **6**

Neben dem Ergebnis der infrarotspektroskopischen Untersuchung machen auch die röntgenographischen Daten die in Abbild. 2 wiedergegebene Struktur wahrscheinlich. Die stärksten Röntgenreflexe können Netzebenenabständen (4.46, 4.02 und 4.70 Å) zugeordnet werden, die senkrecht zu den Methylenketten liegen. Bei unverstrecktem Nylon 12 wird nur ein entsprechender Netzebenenabstand von 4.08 Å beobachtet. Der Abstand der Amidgruppenebenen in der in Abbild. 2 dargestellten Konformation lässt sich zu 12.5 Å berechnen. Nimmt man den zwischenmolekularen Abstand in Richtung der Methylenketten zu 2.5 Å an, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten größten Netzebenenabstand von 15 Å und dem aufgrund des Modells errechneten Wert.

Dem *Bundeswirtschaftsministerium* (Forschungsvorhaben Nr. 649), dem *Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) *ω -Amino-dodecansäure-hydrochlorid*: Ungereinigtes *ω -Amino-dodecansäurelactam*^{*}) wurde in siedender 6*n* HCl 36 Stdn. verseift. Nach dem Abkühlen des braungefärbten Hydrolysats auf Raumtemperatur fielen farblose, blättchenförmige Kristalle aus, die nach 2 maligem Umkristallisieren aus Wasser in Übereinstimmung mit der Literatur bei 163–164° schmolzen.

b) *Benzylloxycarbonyl- ω -amino-dodecansäure* (**1**): Einer Lösung von 125.8 g (500 mMol) *ω -Amino-dodecansäure-hydrochlorid* in 2000 ccm 2*n* KOH wurden bei 0° 115 g *Chlorameisen-säure-benzylester* zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde die Lösung mit 1*n* HCl angesäuert und auf 70° erwärmt, wobei die nicht umgesetzte Aminosäure in Lösung ging. Es wurde noch heiß filtriert, in Eisessig aufgenommen und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abgepresst, gründlich mit Wasser gewaschen und noch feucht aus Essigester umkristallisiert. Nach dem Trocknen wurde 2 mal aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 86–87°. Ausb. 152 g (87%).

C₂₀H₃₇NO₄ (349.5) Ber. C 68.73 H 8.98 N 4.01 Gef. C 69.36 H 8.87 N 4.24

* Das Lactam wurde uns freundlicherweise von den *Chemischen Werken Hüls* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

¹³⁾ *H. Zahn und J. Kunde*, Chem. Ber. **94**, 2470 (1961).

c) *ω*-Amino-dodecansäure-methylester-hydrochlorid: 25.2 g (100 mMol) *ω*-Amino-dodecan-säure-hydrochlorid wurden in absol. Methanol aufgeschlämmt und unter Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst. Danach wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Methanol i. Vak. abdestilliert. Die Veresterung wurde 3mal wiederholt und das Methylester-hydrochlorid aus absol. Methanol umkristallisiert. Schmp. 159–160°. Ausb. 18.6 g (70%).



Gef. C 58.77 H 10.60 Cl 13.20 N 5.33

d) Benzyloxycarbonyl-bis-[*ω*-amino-dodecansäure]-methylester (2): 34.9 g (100 mMol) 1 wurden in 1.8 l trockenem Dimethylformamid bei –5° mit 20.2 g (200 mMol) Triäthylamin und 10.8 g (100 mMol) Chlorameisensäure-äthylester in das gemischte Anhydrid übergeführt. Danach ließ man eine Lösung von 26.5 g (100 mMol) *ω*-Amino-dodecansäure-methylester-hydrochlorid in 400 ccm Dimethylformamid so zutropfen, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über –3° stieg. Das nach einiger Zeit ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 98°. Ausb. 41.8 g (74%).



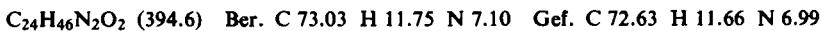
e) Benzyloxycarbonyl-bis-[*ω*-amino-dodecansäure]-hydrazid (3): Zu einer heißen Lösung von 28 g (50 mMol) 2 in 500 ccm Methanol wurden 50 ccm 98-proz. Hydrizinhydrat zugesetzt und 4 Tage unter Rückfluß gekocht. Das beim Abkühlen quantitativ ausfallende Hydrazid wurde abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 24.3 g (87%), Schmp. 145–146°.



f) Bis-[*ω*-amino-dodecansäure]-hydrazid-dihydrobromid (4): 5 g 3 wurden in 50 ccm konz. Ameisensäure mit 50 ccm HBr/Eisessig (36-proz.) versetzt, und nach 30 Min. füllte man das Hydrazid-dihydrobromid mit absol. Äther. Der Ansatz wurde einen Tag im Eisschrank aufbewahrt, bis der Niederschlag kristallin und gut absaugbar anfiel. Das Produkt wurde mehrfach mit absol. Äther ausgewaschen und war dann zur Weiterverarbeitung genügend rein.

g) Bis-[*ω*-amino-dodecansäure]-azid-hydrobromid (5): 1.81 g 4 wurden in 20 ccm Ameisensäure nach Zugabe von 40 ccm Wasser auf 0° gekühlt. Unter Rühren wurde eine währ. Lösung von 0.247 g Natriumnitrit zugetropft. Das Azid-hydrobromid war nach 5 Min. ausgefallen. Es wurde durch Zusatz von 80 ccm Ameisensäure in Lösung gebracht.

h) Cyclo-bis-[*ω*-amino-dodecansäure]-amid (6): Die ameisensaure Lösung des Azid-hydrobromids 5 wurde in 6 l gereinigtes Dimethylformamid bei etwa 0° eingetropft und die Lösung mit Triäthylamin schwach alkalisch eingestellt. Der Ansatz wurde 3–4 Tage im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich die Lösung gelb färbte und ein Großteil linearer Kondensationsprodukte ausfiel. Nach dem Filtrieren wurde auf 125 ccm eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Aus der Lösung fielen Triäthylammoniumbromid und das cyclische Produkt 6 aus. Nach Umkristallisieren aus verd. Methanol Schmp. 212° (Heiztisch-Mikroskop). Ausb. 0.65 g (38%).



Mol.-Gew. 387 (Dampfdruck-Osmometer, in 2.2.2-Trifluor-äthanol)