

HELMUT ZAHN und JOACHIM KUNDE<sup>1)</sup>

Cyclische Amide aus  $\omega$ -Amino-undecansäure<sup>2)</sup>

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. März 1961)

Die cyclischen Amide I,  $\left[ \text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO} \right]_n$ , wurden nach der Azid- ( $n = 2$ ) und nach der Thiophenylestermethode ( $n = 3$ ) synthetisiert. Das Dimere wurde mit einem aus technischer Poly- $\omega$ -aminoundecansäure isolierten Produkt identifiziert.

Nylon<sup>3)</sup> und Polycaprolactam<sup>4)</sup> enthalten eine Reihe von cyclischen Oligamiden. Gemeinsam mit H. ROEDEL<sup>5)</sup> wurde „Rilsan“, das technische Polykondensat der  $\omega$ -Amino-undecansäure, mit Eisessig extrahiert und hieraus zwei Verbindungen isoliert. Eine konstant bei 155° schmelzende Fraktion erwies sich als uneinheitlich und enthielt neben einer zweiten Komponente das Lactam der  $\omega$ -Amino-undecansäure I,  $n = 1$ ,  $\left[ \text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO} \right]_n$ , das sich auch beim Verspinnen des Polykondensates abscheidet. Einer bei 188° schmelzenden Verbindung wurde von ROEDEL — auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen des aus dem Amid durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion gewonnenen cyclischen Amins — zunächst die Ringgröße  $n = 3$  zugewiesen. Erst der Vergleich mit den hier beschriebenen synthetischen Cycloamiden sicherte die Ringgröße der Verbindung zu  $n = 2$ .

Inzwischen wurden die genannten Verbindungen auch von P. MIRÓ<sup>6)</sup> isoliert, wobei er nach Molekulargewichtsbestimmungen der bei 188–189° schmelzenden Verbindung die richtige Molekülgröße  $n = 2$  zuordnet, die bei 155° schmelzende Verbindung jedoch für reines cyclisches Trimeres hält. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu unseren Befunden, da wir das synthetische Trimeres mit keiner der isolierten Verbindungen identifizieren konnten. Der Schmelzpunkt des synthetischen Trimeren liegt mit 183–184° wesentlich höher als der für das isolierte Produkt von P. MIRÓ zu 159–160° bestimmte. Ob diese Differenz durch Polymorphie oder aber durch Verunreinigungen bedingt ist, konnte von uns nicht entschieden werden, da uns dessen Produkt zur vergleichenden Untersuchung nicht vorlag.

1) Auszug aus der Dissertat. J. KUNDE, Techn. Hochschule Aachen 1958; vgl. „Synthetische Cycloamide und Cyclourethane“, vorgetragen beim „Symposium über Makromoleküle“ in Wiesbaden [1959], Sektion IV; J. Polymer. Sci. 36, 539 [1959].

2) XXV. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyestertyp; XXIV. Mitteil.: W. HAAS, Acta crystallogr. [Copenhagen] i. Druck.

3) H. ZAHN, P. MIRÓ und F. SCHMIDT, Chem. Ber. 90, 1411 [1957].

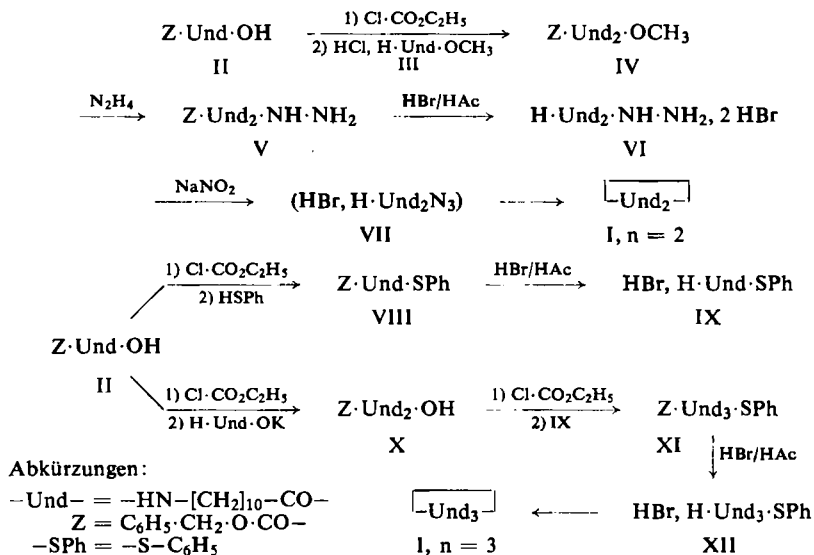
4) P. H. HERMANS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 798 [1953]; I. ROTHE und M. ROTHE, Chem. Ber. 88, 284 [1955]; M. ROTHE, J. Polymer. Sci. 30, 227 [1958]; H. ZAHN und H. SPOOR, Chem. Ber. 89, 1296 [1956]; H. SPOOR und H. ZAHN, Z. analyt. Chem. 168, 190 [1959].

5) H. ROEDEL, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen, 1958; H. ZAHN, H. ROEDEL und J. KUNDE, J. Polymer. Sci. 36, 539 [1959].

6) P. MIRÓ, Investigacion e Informacion Textil, Vol. II, 13 [1959].

## 1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Die Synthese der beiden Cycloamide nahm folgenden Verlauf:



Die Synthese der zum Ringschluß benötigten linearen Verbindungen II bis XII gelang nach den bei uns zur Synthese von anderen Oligomeren des Polyamidtyps<sup>7)</sup> herangezogenen Methoden. So wurden Aminogruppen durch den Carbobenzoxyrest geschützt und Amidbindungen nach der Methode des gemischten Anhydrids<sup>8)</sup> mit Chlorameisensäure-äthylester geknüpft. Die Schutzgruppen wurden anschließend mit Bromwasserstoff/Eisessig<sup>9)</sup> abgespalten. Zur Cyclisierung setzten wir zunächst die in anderen Arbeiten<sup>10)</sup> bewährten Amino-oligamid-azide ein, die erstmals von I. C. SHEEHAN und W. C. RICHARDSON<sup>11)</sup> zur Darstellung von Cyclopeptiden verwendet wurden. Allerdings waren im vorliegenden Falle einige Abwandlungen nötig; so ließ sich das schwer lösliche Hydrazid VI lediglich in 30-proz. Ameisensäure azidieren und VII nicht mehr in Wasser, sondern in Dimethylformamid cyclisieren. Auf diese Weise gelang jedoch nur die Darstellung des Dimeren, da die für das Trimer benötigten linearen Verbindungen VI und VII mit  $n = 3$  bei den für eine Azidsynthese nötigen tiefen Temperaturen nicht mehr löslich waren.

Zur Synthese des Trimeren benutzten wir deshalb die schon von M. ROTHE und F. W. KUNITZ<sup>12)</sup> für Ringschlußreaktionen verwendeten Thiophenylester. Die Methode erlaubt die Anwendung höherer Temperaturen, wobei Lösungsschwierig-

7) H. ZAHN und D. HILDEBRAND, Chem. Ber. 90, 320 [1957]; 92, 1963 [1959].

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-ISHAH und A. BERGER, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

10) H. ZAHN und H. DETERMANN, Chem. Ber. 90, 2176 [1957]; H. ZAHN und F. SCHMIDT, ebenda 92, 1381 [1959]; H. ZAHN und J. KUNDE, Liebigs Ann. Chem. 618, 158 [1958].

11) J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954].

12) Liebigs Ann. Chem. 609, 88 [1957].

keiten vermieden werden, hat allerdings den Nachteil, daß sich aus dem Lösungsmittel (DMF) braune Verunreinigungen bilden, die nur verlustreich abgetrennt werden können. Deshalb beträgt die Reinausbeute an Trimerem nur 27%.

Nach Vorversuchen ist eine weniger verlustreiche Reinigung durch Gegenstromverteilung in dem System Benzol/Chloroform/Methanol/Wasser im Volumenverhältnis 5:5:8:2 aussichtsreich.

Tab. 1. Eigenschaften der Cycloamide  $\square$ Und $_n$

n	Mol.-Gew. (ber.)	Schmp.	SBA <sup>*)</sup>	R <sub>F</sub> -Werte SBN <sup>**)</sup>	R-Gem. <sup>***)</sup>	Kristall- form	Löslichkeit
2	366.6	186—187°	1	1	1	Nadeln	in Alkoholen
3	549.9	183—184°	1	1	1	Blättchen	leicht löslich

<sup>\*)</sup> SBA: 75 Tle. sek. Butanol, 15 Tle. 90-proz. Ameisensäure, 10 Tle. Wasser

<sup>\*\*)</sup> SBN: 85 Tle. sek. Butanol, 15 Tle. 10-proz. Ammoniak

<sup>\*\*\*)</sup> R-Gem.: 186 Tle. THF, 14 Tle. Petroläther, 10 Tle. Wasser, vgl. M. РОТНЬ<sup>4)</sup>

Das synthetische Dimere stimmt in Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt, Kristallform, papyrographischem, röntgenographischem und infrarotspektroskopischem Verhalten mit der isolierten Verbindung vom Schmp. 188° völlig überein und stellt deren Konstitution endgültig sicher.

## 2. RÖNTGENUNTERSUCHUNGEN

Die beiden synthetischen Oligomeren und das aus dem Polyamid isolierte Produkt vom Schmp. 188° wurden in Pulverform nach der Debye-Scherrer- sowie nach der Kratky-Methode röntgenographiert. Die Resultate beider Aufnahmetechniken wurden kombiniert (s. Tab. 2).

Tab. 2. Röntgenreflexe (Netzebenenabstände in Å)

$\square$ Und $_2$ Isoliert Å	$\square$ Und $_2$ Synthet. Å	Inten- sität	$\square$ Und $_3$ Synthet. Å	Inten- sität
14.8	14.8	s		
11.6	11.6	s		
9.85	—	ss		
—	8.1	ss		
7.83	7.81	sm	7.12	sm
6.49	6.42	s		
6.20	6.18	s		
5.21	—	s	5.55	s
5.10	5.08	s		
4.83	4.81	st	4.82	s
4.39	4.36	m		
4.26	—	ss	4.16	st
4.08	4.07	m		
3.92	3.93	m	3.97	s
3.09	3.10	m		
2.40	2.36	ss	2.40	s
2.15	2.14	m		
2.00	2.00	s		
1.87	1.87	ss		

ss = sehr schwach s = schwach m = mittel st = stark

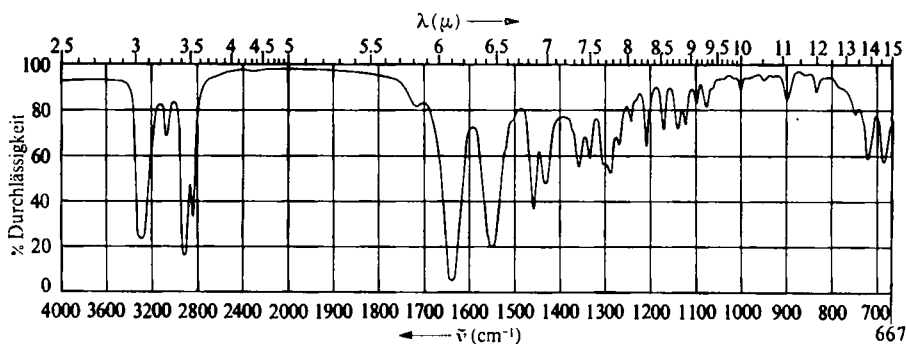
Es ist ersichtlich, daß die meisten Röntgenreflexe des synthetischen Dimeren mit denen der isolierten Verbindung in Lage und Intensität so gut übereinstimmen, daß der isolierten Verbindung die Formel des cyclischen Dimeren zukommen muß. Hingegen liefert das synthetische Trimere ein völlig anderes Röntgenogramm als die isolierte Verbindung. Auffallend ist der sehr starke Reflex bei  $4.16 \text{ \AA}$ , der für das Vorliegen der pseudohexagonalen Modifikation spricht<sup>13)</sup>.

Leider gelang es bisher nicht, die beiden Ringoligomeren in Form von Einkristallen zu erhalten; daher mußte auf die Bestimmung der Elementarzellen verzichtet werden. Nimmt man an, daß das Dimere im Kristallgitter maximal gestreckt<sup>3)</sup> vorliegt, so sind auf Grund von Kalottenmodellen Langperioden von etwa  $15 \text{ \AA}$  zu erwarten. Tatsächlich finden wir die 1., 2. und 3. Ordnung von  $14.8 \text{ \AA}$ , was bei allen Vorbehalten gegenüber der Auswertung von Pulverröntgenogrammen die obige Annahme zu bestätigen scheint.

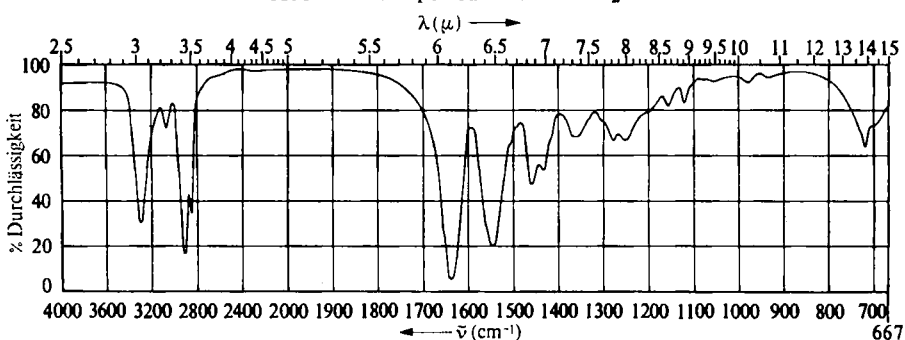
### 3. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

(unter Mitarbeit von GERHARD HEIDEMANN)

Wie in unseren früheren Arbeiten an Oligomeren wurden auch von diesen neuen Verbindungen Infrarotspektren (Abbild. 1 und 2) aufgenommen. Die Zuordnungen in Tab. 3 richten sich nach C. G. CANNON<sup>14)</sup>.



Abbild. 1. IR-Spektrum von  $\text{Und}_2$



Abbild. 2. IR-Spektrum von  $\text{Und}_3$

<sup>13)</sup> R. BRILL, J. prakt. Chem. [N. F.] 161, 49 [1942].

<sup>14)</sup> C. G. CANNON, Spectrochim. Acta [London] 16, 302 [1960].

Bereits beim Dimeren finden wir die Absorptionsbanden des Polymeren<sup>15)</sup>, die auf *trans*-Amidgruppen zurückzuführen sind. Auf Grund der Lage der Amidbande I kann man erkennen, daß die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Amidgruppen nicht wesentlich von der im Polymeren abweicht. Daß das Spektrum des Dimeren bandenreicher und diese Banden schärfer als beim Trimeren sind, muß mit der Ringgröße in Zusammenhang gebracht werden. Bei dem kleineren Ring muß jeder Methylengruppe noch eine bestimmte Rotationsstellung zugeordnet werden, während der um eine Monomereinheit größere Ring den Methylengruppen mehrere unterschiedliche Anordnungen ermöglicht. Besonders das Gebiet der Amidbande III zwischen 1200 und 1300/cm dient uns als Stütze für diese Anschauungen, da die dieser Bande zugrundeliegende Schwingung sehr stark mit Schwingungen benachbarter Gruppen gekoppelt sein kann<sup>16)</sup>.

Wegen der vielfach möglichen Rotationsisomerie im cyclischen Trimeren findet man daher in diesem Gebiet nur eine wenig strukturierte, breite Absorption. Das

Tab. 3. Banden der in Abbild. 1 und 2 wiedergegebenen Spektren in  $\text{cm}^{-1}$  und deren mögliche Zuordnung

Und <sub>2</sub>	Und <sub>3</sub>	Zuordnung
3295	3295	NH-Valenzschwingung ( $\nu$ NH)
3080	3075	2 $\times$ Amid II
2920	2920	asymm. CH <sub>2</sub> -Valenzschwingung ( $\nu_a$ CH <sub>2</sub> )
2855	2855	symm. CH <sub>2</sub> -Valenzschwingung ( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> )
1720		C=O-Valenzschwingung ( $\omega$ C=O)
1640	1640	Amid I
1552	1547	Amid II
1462	1462	} CH <sub>2</sub> -Deformationsschwingungen ( $\delta$ CH <sub>2</sub> )
1435	1435	
1360	1360	
1336		
1300		
1290		
	1278	} Amid III
1272	1254	
1245		
1212		
1174		
	1157	
1140		
1126		
	1121	
1101		
1078		
1000		
902		
835		
748		
721	720	CH <sub>2</sub> -Rockingschwingung ( $\rho$ CH <sub>2</sub> )
683	694	Amid V

Die Substanzen wurden nach der KBr-Preßtechnik präpariert und die Spektren mit einem Perkin-Elmer Modell 21 unter Verwendung eines NaCl-Prismas aufgenommen.

<sup>15)</sup> DMS-Kartei, Spektrum Nr. 2537.

<sup>16)</sup> G. HEIDEMANN, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen, 1961.

gleiche dürfte für die Amidbande V zutreffen, die im Spektrum des kleineren Ringes verhältnismäßig stark mit kleiner Halbwertsbreite und in dem des größeren Ringes mit geringerer Maximalextinktion und größerer Breite zu finden ist.

Die Spektren dieser cycl. Oligomeren zeigen also deutlich, daß die Feinstruktur im Amid III-Bandengebiet des Polymerspektrums auf verschiedene Rotationsisomere bezüglich der Methylenketten, die bei den cycl. Oligomeren durch die Ringstruktur bedingt sind, zurückzuführen ist.

Es fällt auf, daß im Spektrum des Dimeren eine Absorption bei 1720/cm auftritt, welche einer Carbonylschwingung entspricht. Dies spricht dafür, daß das synthetische Dimere nicht ganz frei von linearen Produkten ist, die sich jedoch mit anderen Analysenmethoden einschließlich Papierchromatographie nicht nachweisen lassen.

Wir danken dem BUNDESWIRTSCHAFTSMINISTERIUM (Vorhaben J 272), der A. I. F. und dem FORSCHUNGSKURATORIUM GESAMTTEXTIL sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, ferner der Firma „ORGANICO“, Paris, für die Überlassung von „Rilsan“ und  $\omega$ -Amino-undecansäure. Die IR-Aufnahmen wurden von Herrn Dr. G. HEIDEMANN, die Röntgenaufnahmen von Herrn Dr. W. HAAS angefertigt und ausgewertet. Beiden Herren sei besonders gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

#### 1. c\*\*) -Bis- $\omega$ -aminoundecansäureamid (I, n = 2)

a)  $\omega$ -Aminoundecansäure-methylester-hydrochlorid (III):  $\omega$ -Aminoundecansäure wurde mit methanol. Salzsäure verestert und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 160°.

$C_{12}H_{25}NO_2 \cdot HCl$  (251.8) Ber. C 57.24 H 10.41 N 5.56 Cl 14.08  
Gef. C 57.26 H 10.54 N 5.39 Cl 14.14

b) Carbobenzoxy- $\omega$ -aminoundecansäure (II):  $\omega$ -Aminoundecansäure wurde mit Carbobenzoxychlorid in wäßrig alkalischer Lösung in der üblichen Weise umgesetzt (vgl. Dissertat. H. ROEDEL<sup>5)</sup>). Schmp. 95–96°.

c) Carbobenzoxy-bis- $\omega$ -aminoundecansäure-methylester (IV): 67 g (0.2 Mol) II wurden in 1 l Dimethylformamid gelöst und bei –5° mit 40.4 g Triäthylamin und 21.6 g Chlorameisensäure-äthylester das gemischte Anhydrid dargestellt. Hierauf gab man die Lösung von 50.2 g III in 250 ccm Dimethylformamid bei –5° tropfenweise zu, rührte noch 1 Stde. in der Kälte und 4 Stdn. bei Raumtemperatur. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus 1 l Äthanol umkristallisiert. Ausb. 64 g (60% d. Th.), Schmp. 110°.

$C_{31}H_{52}N_2O_5$  (532.8) Ber. C 69.88 H 9.84 N 5.26 Gef. C 70.18 H 9.88 N 5.35

d) Carbobenzoxy-bis- $\omega$ -aminoundecansäure-hydrazid (V): Die Lösung von 35 g IV in 250 ccm heißem Äthanol wurde mit 50 ccm 98-proz. Hydrazinhydrat 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen erhaltene Kristallmasse wurde abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus 3 l Äthanol umkristallisiert. Ausb. 32 g (91% d. Th.), Schmp. 150–151° (vgl. Dissertat. H. ROEDEL<sup>5)</sup>).

e) Bis- $\omega$ -aminoundecansäure-hydrazid-dihydrobromid (VI): Auf die Lösung von 10 g V in 50 ccm Ameisensäure ließ man zur Decarbobenzoxylierung 30 Min. 50 ccm 36-proz. Bromwasserstoff in Eisessig einwirken, fällte das Hydrazid-dihydrobromid mit absol. Äther,

\*) Alle Schmelzpunkte wurden mit einem „Bock-Monoskop“ bestimmt.

\*\*) c = Cyclo

saugte ab und wusch mit viel absol. Äther. Ausb. 8 g (76% d. Th.), die zur Weiterverarbeitung genügend rein waren. Schmp. 227–231° (aus Äthanol/Äther).

$C_{22}H_{46}N_4O_2 \cdot 2 HBr$  (560.5) Ber. C 47.14 H 8.63 N 10.00 Br 28.54  
Gef. C 47.40 H 9.03 N 9.89 Br 28.66

f) *c-Bis- $\omega$ -aminoundecansäureamid* ( $I, n = 2$ ): 2.8 g (0.005 Mol) *VI* wurden in 20 ccm Ameisensäure gelöst, 40 ccm Wasser zugesetzt und bei 0° unter Vibrieren mit der wäbr. Lösung von 345 mg *Natriumnitrit* azidiert. Das ausgefallene Azid, gelöst in 130 ccm kalter Ameisensäure, ließ man in 18 l dest. Dimethylformamid von 0° eintropfen, dem vorher die äquivalente Menge Triäthylamin zugesetzt worden war. Nach 3tägigem Aufbewahren bei 3–6° wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Die äthanol. Lösung des Cycloamides wurde an Dowex 50 und Amberlite IRC 410 ausgetauscht, mit Äthanol reichlich nachgewaschen, die vereinigten Lösungen wurden auf 50 ccm eingengt und mit 50 ccm heißem Wasser versetzt. Ausb. 1.04 g (57% d. Th.), Nadeln vom Schmp. 186–187°.

$C_{22}H_{42}N_2O_2$  (366.6) Ber. C 72.07 H 11.55 N 7.64 Gef. C 72.01 H 11.50 N 7.45

2. *c-Tris- $\omega$ -aminoundecansäureamid* ( $I, n = 3$ )

a) *Carbobenzoxy- $\omega$ -aminoundecansäure-thiophenylester* (*VIII*): Aus 67 g (0.2 Mol) *II* in 1 l Dimethylformamid wurde bei –5° mit 20.2 g Triäthylamin und 21.6 g *Chlorameisensäure-äthylester* das gemischte Anhydrid hergestellt, dem man eine Lösung von 22 g *Thiophenol* in 50 ccm Dimethylformamid zutropfen ließ. Danach wurden Temperaturen und Zeiten wie bei 1. c) eingehalten, Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und i. Vak. auf 200 ccm eingengt. Der abgeschiedene Thioester ließ sich aus 400 ccm Methanol umkristallisieren. Ausb. 62 g. Aus den Mutterlaugen ließen sich noch weitere 12 g Ester isolieren. Gesamtausb. 74 g (88% d. Th.), Schmp. 52°.

$C_{25}H_{33}NO_3S$  (427.6) Ber. C 70.23 H 7.78 N 3.28 S 7.50  
Gef. C 70.33 H 7.85 N 3.82 S 7.35

b)  *$\omega$ -Aminoundecansäure-thiophenylester-hydrobromid* (*IX*): 15 g *VIII* wurden mit 100 ccm 1 n *Bromwasserstoff* in Eisessig decarbobenzoxyliert, mit 1 l absol. Äther gefällt und bis zur völligen Abscheidung im Eisschrank aufbewahrt. Das *Hydrobromid* wurde anschließend abgesaugt, reichlich mit absol. Äther gewaschen und über KOH und  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 12 g (91% d. Th.). Schmp. 85–86° (aus Äthanol/Äther).

$C_{17}H_{27}NOS \cdot HBr$  (374.4) Ber. C 54.53 H 7.54 N 3.74 S 8.56 Br 21.34  
Gef. C 54.76 H 8.00 N 3.85 S 8.47 Br (22.89)

c) *Carbobenzoxy-bis- $\omega$ -aminoundecansäure* (*X*): Aus *II* und  *$\omega$ -aminoundecansäurem Kalium* nach der Methode des gemischten Anhydrides mit *Chlorameisensäure-äthylester* (vgl. Dissertat. H. ROEDEL<sup>5)</sup>). Schmp. 127–128°.

d) *Carbobenzoxy-tris- $\omega$ -aminoundecansäure-thiophenylester* (*XI*): Dem gemischten Anhydrid aus 15.5 g (0.03 Mol) *X*, 6.1 g Triäthylamin und 3.2 g *Chlorameisensäure-äthylester* in 1.5 l Dimethylformamid ließ man bei –5° die Lösung von 11.2 g *IX* in Dimethylformamid zutropfen (Zeiten und Temperaturen wie bei 1. c)). Danach wurde der Thioester abzentrifugiert, restliches Lösungsmittel abgesaugt und aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 18 g (76% d. Th.). Schmp. 131–133°.

$C_{47}H_{75}N_3O_5S$  (794.2) Ber. C 71.07 H 9.51 N 5.29 S 4.04  
Gef. C 70.69 H 9.82 N 5.32 S 3.99

e) *Tris- $\omega$ -aminoundecansäure-thiophenylester-hydrobromid (XII)*: 10 g XI wurden mit 50 ccm 1 n Bromwasserstoff in Eisessig wie bei 2. b) decarboxyliert. Ausb. 8 g (86% d. Th.). Schmp. 160–163° (aus Äthanol/Äther).

$C_{39}H_{69}N_3O_3 \cdot HBr$  (741.0) Ber. C 63.21 H 9.53 N 5.67 Br 10.79  
Gef. C 63.14 H 9.62 N 5.56 Br 10.88

f) *c-Tris- $\omega$ -aminoundecansäureamid (I, n = 3)*: 1.27 g XII wurden unter Erwärmen in 5.8 l Dimethylformamid gelöst ( $c \sim 0.0003$  Mol/l) und nach Zusatz von 2 ccm Triäthylamin 6 Stdn. bei Siedetemperatur gehalten. Die blaßgelbe Lösung wurde anschließend i. Vak. auf 250 ccm eingeeengt. Sechs Ansätze dieser Art wurden vereinigt und i. Hochvak. zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand ließ sich aus Methanol/Wasser umfällen, wobei wesentliche Anteile der gefärbten Verunreinigungen in Lösung blieben. Der getrocknete Rückstand (82% Rohausb.) enthielt nach chromatographischer Prüfung überwiegend Cycloamid. Hartnäckig anhaftende braune Verunreinigungen und lineare Produkte konnten durch zweitägige Extraktion mit siedendem Äther, Umkristallisation aus Äthanol/Wasser (1:1), Austauschen der alkoholischen Lösungen an Dowex 50 und Amberlite IRC 410 und erneute häufige Umkristallisation aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle beseitigt werden. Ausb. 1.2 g sowie 400 mg eines weniger reinen Produktes (28% d. Th.), Schmp. 183–184°.

$C_{33}H_{63}N_3O_3$  (549.9) Ber. C 72.07 H 11.55 N 7.64 Gef. C 71.76 H 11.17 N 7.68

## HANS JÜRGEN BESTMANN und HANS FRITZSCHE

### Phosphazine, II<sup>1)</sup>

## Über eine neue Methode zur Darstellung von Phosphazinen und deren Reaktion mit Carbonylverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 9. März 1961)

Phosphazine lassen sich aus Hydrazonen und Triphenylphosphin-dibromid gewinnen. Sie reagieren mit Aldehyden unter Bildung gemischter Azine. Aus Phosphazinen und Diphenylketen entstehen unter Umlagerung Schiffsche Basen des  $\alpha$ -Amino-diphenyllessigsäurenitrils.

### A. DARSTELLUNG VON TRIPHENYLPHOSPHAZINEN

Phosphazine wurden von H. STAUDINGER und J. MEYER<sup>2)</sup> durch die Umsetzung aliphatischer Diazoverbindungen mit tertiären Phosphinen gewonnen:



Zur eingehenden Untersuchung dieser Verbindungsklasse erschien es von Interesse, nach einer weiteren Synthese für Phosphazine zu suchen, bei der die Darstellung der oft zersetzlichen Diazoverbindungen umgangen werden kann.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, Chem. Ber. 92, 1345 [1959].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 2, 619 [1919].