

Über Lactame, Peptide und cyclische Peptide. II¹⁾

Neue Peptidsynthese unter Verwendung von semicyclischen Amidin-Carbonsäuren. I

Herstellung von N-(ϵ -Amino-Caproyl)- ϵ -Amino-Capron- säure und Polycaprolactam

Neue Daten zum Mechanismus der Polycaprolactam- Bildung in Gegenwart von Wasser, Amino-Carbonsäuren und Aminalszen²⁾

VON JENÖ KÖRÖSI³⁾

Inhaltsübersicht

N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]- ϵ -amino-capronsäure(III) in Wasser hydrolysiert bei 100° schnell auf N-(ϵ -Amino-caproyl)- ϵ -Capronsäure (IV), ϵ -Amino-capronsäure (II) und ϵ -Caprolactam (V). Aus III konnten in Gegenwart von wenig Wasser bei 256° in einigen Stunden schon spinnbares Polycaprolactam hergestellt werden. Es wurde in diesem Zusammenhang erörtert, daß bei der aus V und Amino-carbonsäuren bzw. Aminalszen ausgehende Polycaprolactam-Bildung als Zwischenprodukte semicyclische Amidin-carbonsäuren bzw. Amidinalszen entstehen, welche mit Wasser teilweise zu einem Baustein $[-NH-(CH_2)_5-CO-]$ größerer Amino-carbonsäuren bzw. Aminalszen hydrolysieren. Dadurch konnten wir zur Mechanismus-Erklärung der Polycaprolactam-Bildung, wie die „Amidaustauschreaktion“ („Umamidierung“) im einzelnen vor sich geht, die fehlenden Daten bringen. Weiterhin wurde eine neue Nomenklatur für das „Perlon-Gebiet“ empfohlen.

Eine Mitteilung von S. PETERSEN und E. TIETZE⁴⁾ über die Reaktion cyclischer Lactimäther mit Amino-carbonsäuren veranlaßt uns, über unsere zwischen den Jahren 1957 und 1959 durchgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet zu berichten. P. SCHLACK⁵⁾, sowie R. E. BENSON und TH. L. CAIRNS⁶⁾

¹⁾ I. Mitt.: H. BEYER u. J. KÖRÖSI, Chem. Ber. **94**, 480 (1961).

²⁾ Vorgetragen auf der Chemiekonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Debrecen, 23. Oktober 1961.

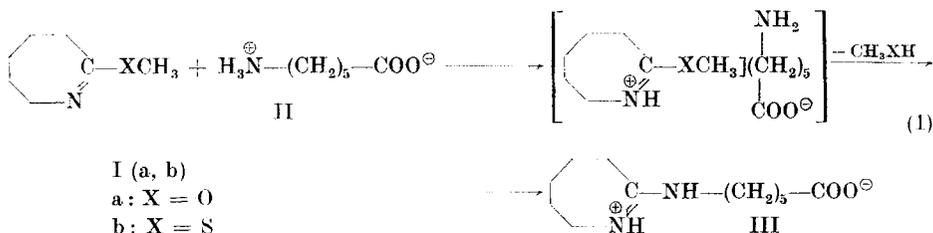
³⁾ Neue Anschrift seit Juli 1959: Vereinigte Heil- und Nahrungsmittelwerke, Budapest X., Kereszturi-ut 30/38.

⁴⁾ S. PETERSEN u. E. TIETZE, Liebigs Ann. Chem. **623**, 166 (1959).

⁵⁾ P. SCHLACK, Amer. Pat. 2356622 (1940) [C. A. **39**, 1420 (1945)].

⁶⁾ R. E. BENSON u. TH. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2115 (1948).

haben aus O-Methyl- ϵ -caprolactim (Ia) mit prim. Aminen Amidine hergestellt. Auf ähnliche Weise haben wir Ia und S-Methyl- ϵ -thiocaprolactim (Ib)⁷⁾ mit Aminocarbonsäuren umgesetzt, wobei unter Methanol- bzw. Methylmercaptan-Abspaltung semicyclische Amidin-carbonsäuren⁸⁾ entstanden. Die stark basischen Lactimäther bzw. Thiolaetimäther mit Aminosäuren Salze ergeben, welche nur bei tieferen Temperaturen beständig sind. Zum Beispiel im Falle von Ia oder Ib und ϵ -Amino-capronsäure (II) nach Gl. (1) N-[1-Aza-cyclohepten-(1-yl)-(2)]- ϵ -amino-capronsäure (III) entsteht:



Die Umsetzungen waren je nach Vorteil ohne Lösungsmittel, oder im Lösungsmittel, vorzugsweise in absol. aliphatischen Alkoholen zwischen 60 und 160° durchgeführt. Diese inneren ionenpaarhaltigen Verbindungen besitzen allgemein die gleichen Löslichkeiten wie die Aminosäuren.

Die Herstellung von Ia und Ib wurde von uns vereinfacht (s. im exp. Teil). Unter anderen (wie PETERSEN und TIETZE⁴⁾) stellten wir die reine III, Fp. 92—95°⁹⁾, dar. Das HCl-Salz von III wurde erstmalig mit 76proz. Ausbeute von H. R. MEYER¹⁰⁾ über die Phosgenierung von ϵ -Caprolactam (V) hergestellt.

Zur näheren Charakterisierung von III wurde das IR-Spektrum aufgenommen. Die starken Absorptionsbanden bei 1565 und 1402/cm sind der ionischen Carboxylgruppe zuzuschreiben. Bei der vorliegenden Verbindung sind Vergleiche möglich, da die Amino-carbonsäuren in dieser Hinsicht geeignete Bezugssubstanzen sind¹¹⁾. Die ausgeprägte Bande bei 1659/cm bedeutet die C=N-Gruppe. Die Struktur und Tautomerie von III, mit Beweis durch Hydrolyse, ist im Formelschema (2) wiedergegeben.

⁷⁾ In erster Zeit hergestellt nach H. BEHRINGER u. H. MEIER, Liebigs Ann. Chem. **607**, 67 (1957).

⁸⁾ Der Ausdruck Amidin-carbonsäure erstmalig wurde von H. R. MEYER¹⁰⁾ verwendet. Der Ausdruck semicyclische Amidin stammt von H. SOLL, Methoden der org. Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), Bd. 11/2, S. 57, 69, Verlag G. Thieme Stuttgart 1958.

⁹⁾ S. PETERSEN u. E. TIETZE⁴⁾ haben als zerfließliche Kristalle hergestellt, darum isolierten sie als Hydrochlorid (Fp. 156—157°).

¹⁰⁾ H. R. MEYER, Dissertation E. T. H. Zürich 1956 (Ref.: Prof. Dr. H. HOFFE, Korref.: Prof. Dr. L. RUZICKA).

¹¹⁾ G. B. B. M. SUTHERLAND, Advances Protein Chem. **7**, 291 (1952).

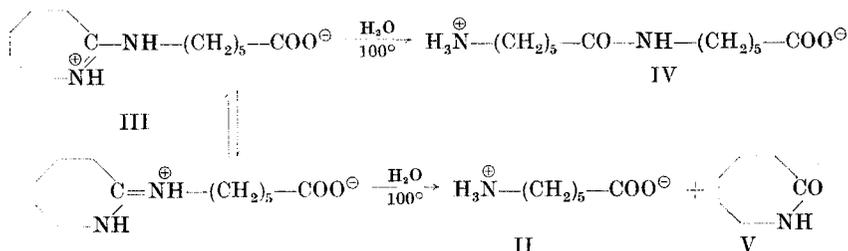
Hydrolysierbarkeit von III

Bekanntlich hydrolysieren die freien Amidine leicht zum Säureamid und Amin, einige schon bei Zimmertemperatur, dagegen sind die Amidin-hydrochloride ziemlich beständig¹²⁾. Vor allem interessierten wir uns zuerst nach III im Zusammenhang mit einer neuen Peptidsynthese und der Polycaprolactamsynthese. In wäßriger Lösung bei 20° ist III längere Zeit beständig, dagegen bei 100° hydrolysiert sie schnell auf N-(ε-Amino-caproyl)-ε-amino-capronsäure (IV), II und ε-Caprolactam(V). Die pc-Verteilung der erwähnten Aminosäuren wurde aufsteigend auf Schleicher-Schüll-Papier Nr. 2043a durchgeführt (Breite der Chromatogramme: 3 cm, Laufstrecke: 15 cm). Als Fließmittel wurde ein immer frisch hergestelltes Gemisch von Isobutanol/Eisessig/Wasser 4 : 1 : 1 (v/v/v)¹³⁾, oder Äthanol/Wasser 7 : 3 (v/v) und Äthanol/Wasser 15 : 5 (v/v) benutzt. Die Chromatogramme wurden an der Luft getrocknet, dann durch Besprühen mit 0,25proz. Ninhydrin-Lösung und Erhitzen im Trockenschrank auf 100° detektiert. Die Substanzen traten dabei als hellblaue (III) bzw. lila (II, IV) Flecke in Erscheinung. Die erhaltenen R_F-Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
R_F-Werte von III und ihren Hydrolyseprodukten mit Wasser bei 100°

Substanz	Isobutanol/Eisessig/ Wasser 4 : 1 : 1	R _F -Werte in Äthanol/Wasser 7 : 3	Äthanol/Wasser 15 : 5
III	0,77	0,89	0,84
IV	0,66 ¹³⁾	0,83	0,77
II	0,56 ¹³⁾	0,66	0,56

Nach der Farbintensität der lila Flecke, sowie nach der Trennung auf der Cellulose-Säule sind II und IV in Molverhältnis von 1 : 1 entstanden.



¹²⁾ R. L. SHRINER u. F. W. NEUMANN, Chem. Rev. **35**, 351, 358 (1944); s. a. F. MÖLLER, Methoden der org. Chemie (HOUBEN-WBYL-MÜLLER), Bd. 11/1, S. 940, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1957.

¹³⁾ E. FRITZSCHE u. J. KÖRÖSI, Faserforsch. u. Textiltech. **10**, 411 (1959). [C. 1960, 6015].

Ein Mol III mit 2 Mol Essigsäure oder Salzsäure in wäßriger Lösung 1 Stunde gekocht ändert sich nicht, es tritt also keine Hydrolyse ein, dagegen mit 1 oder 2 Mol KOH restlos zu II (K-Salz) hydrolysiert wurde.

Chromatographischen Nachweis nach III in Vorpolymerisat der Polycaprolactam-Bildung

Es wurden reines V und reine II in verschiedenen Molverhältnissen so lange rasch erhitzt, bis die feste II aus dem Gemisch verschwindet. Nach schnellem Abkühlen wurde eine 5proz. wäßrige Lösung bereitet und gleich papierchromatographiert (wie oben¹³). Allgemein waren nur 2 Flecke zu sehen: II ($R_F = 0,56-0,57$) und IV ($R_F = 0,65-0,67$). Nur manchmal glückte es (Molverhältnis 1 : 1, erwärmt in 1-2 Minuten auf 180°) neben den zwei erwähnten lila Flecken noch einen dritten, hellblauen Fleck zu bekommen bei $R_F = 0,77$. Das neue Reaktionsprodukt, höchst wahrscheinlich III, ist nur in sehr kurzzeitigem Vorpolymerisat lohnend zu suchen. Die seltene Nachweisbarkeit aus dem Anfangsreaktionsgemisch zeigte, daß diese Verbindung kein lineares Oligamid der II ist, sondern daß sich um ein Zwischenprodukt handelt, welches in diesem Millieu unbeständig ist.

Darstellung von IV aus III

III wurde mit Wasser bei 100° 3 Stunden hydrolysiert, dann an einer Cellulosesäule aufgetragen, welche vorher mit Elutionsmittel (Äthanol/Wasser 7 : 3 s. Tab. 1) ausgewaschen wurde. Hierzu brauchten wir vorzugsweise solche Fließmittel, welche keine Säuren oder Basen enthalten. Es eignen sich eigentlich alle Arten von Cellulose. Der Elutionsmittelfluß soll langsam erfolgen, um die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen beiden Phasen zu ermöglichen. Die chromatographische Reihenfolge der in der Gl. (2) entstandenen Hydrolyseprodukte an der Säule ist gleich wie auf dem Papier. Die nur IV enthaltenden Fraktionen wurden vereinigt, in Vakuum eingedampft und mit Äthanol auf Filter gebracht.

Die Trennschärfe ist gut, die Ausbeute betrug 45%. IV ist sonst mit verschiedenen Methoden der Peptidsynthese herstellbar¹⁴).

Zur Zeit bemühen wir uns die Ausbeute zu erhöhen unter Verwendung von N-benzylierten Aminosäuren, verfolgt mit einer Abhydrierung des Benzylrestes nach der Hydrolyse der semicyclischen Amidin-carbonsäuren.

¹⁴) P. SCHLACK, ohne Unterlagen, G. M. VAN DER WANT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **71**, 379, 1221 (1952); R. DIPPELHOFFER, Dissertation, Univ. MAINZ 1953; H. WEST, Faserforsch. u. Textiltech. **5**, 145 (1954) [C. A. **49**, 8116 (1955)]; H. ZAHN u. D. HILDEBRAND, Chem. Ber. **90**, 320 (1957).

Herstellung von Polycaprolactam aus III

Aus III in Gegenwart von Wasser wurde von uns bei 256° schon in 2–5 Stunden spinnbares Polycaprolactam hergestellt¹⁵⁾, welches die gleichen Eigenschaften zeigt, als aus V in der großtechnischen Praxis (in 15–20 Stunden bei 256°) hergestelltes Polymerisat.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen weiterhin (s. in exp. Teil), daß die „Polymerisation“ von III in Gegenwart von Wasser viel schneller läuft, wie in Gegenwart von II, weil sich die zur weiteren Reaktion nötigen Aminosäuren aus der semicyclischen Amidin-carbonsäure unter Wasseraufnahme leicht bilden können. Schon nach 1 Stunde Reaktionszeit gibt die Probe einen verhältnismäßig niedrigen Gesamtextrakt (13,33%), allerdings noch mit einer kleineren rel. Lösungsviskosität (1,55).

Reaktionsmechanismus der Polycaprolactam-Bildung

Es ist bekannt, daß trockenes und hochreines V nicht polymerisiert, selbst wenn man es über 100 Stunden erhitzt. Zur Bildung hochmolekularer Substanz sind verschiedene Zusätze notwendig, welche die Polymerbildung „auslösen“. Hierfür geeignete Substanzen (Initiatoren) sind nach ihrer stofflichen Natur unterteilt: Wasser, Säuren (verd. oder wasserfreie), Aminosäuren, Aminalsalze. In Anwesenheit von Wasser entsteht bei höheren Temperaturen aus dem V II¹⁶⁾, welche sich in zwei Reaktionen umsetzt: Einerseits in einer Kondensationsreaktion ($-\text{NH}_2 + -\text{COOH} \rightarrow -\text{CONH}- + \text{H}_2\text{O}$), andererseits in einer sogenannten „Umamidierungsreaktion“ („Amidaustauschreaktion“) mit V ($\text{II} + \text{V} \rightarrow \text{III}$). Diese Reaktionen können auch im gleichen Sinne mit linearen Oligamiden und Polyamiden weitergehen.

Die in der Literaturzusammenstellung¹⁷⁾ angegebenen Arbeiten, ausgehend aus verschiedenen Befunden und reaktionskinetischen Rechnungen, sagen aus, daß ist bei der Polycaprolactam-Bildung aus V eine sogenannte „dritte“ Reaktion („Umamidierung“), wodurch V sich an das Ende einer

¹⁵⁾ J. KÖRÖSI, Ung. Pat. 149230 (1960).

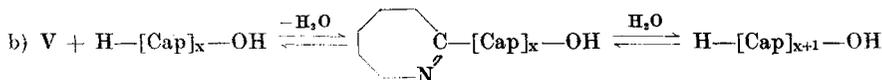
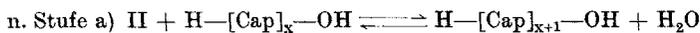
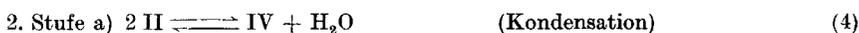
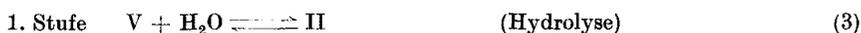
¹⁶⁾ Schon bei 180°. S. z. B. Dtsch. Pat. (DDR) 743 (1944/1952) [C. 1953, 5415]; Engl. Pat. 648889 (1947) [C. A. 46, 5078 (1952)].

¹⁷⁾ K. HOSHINO u. K. NOISHIKI, J. chem. Soc. Jap. **63**, 1175 (1942) [C. A. **41**, 3300 (1947)]; K. HOSHINO, ebenda **64**, 628 (1943) [C. A. **41**, 3971 (1947)], Formeln nur in den Originalen; P. J. FLORY, Chem Reviews **39**, 137 (1946); F. WILOTH, Angew. Chem. **65**, 351 (1953), ebenda **69**, 271 (1957); P. H. HERMANS, J. appl. Chem. **5**, 493 (1955); P. H. HERMANS, D. HEIKENS u. P. F. VAN VELDEN, J. Polymer Sci. **30**, 81 (1958); J. DÖRR u. F. WILOTH, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) **8**, 67 (1956); F. WILOTH, ebenda **11**, 78 (1957); H. BOTTENBRUCH u. W. BÖRSCH-SUPAN, ebenda **11**, 103 (1057); H. YUMOTO, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 94, 101 (1955) [C. A. **52**, 2447 (1958)]; H. YUMOTO u. N. OGATA, Makromolekulare Chem. **25**, 71, 91 (1957); N. OGATA, ebenda **30**, 212 (1959); H. MARK, ebenda **35**, 60 (1959); K. G. WYNESS, ebenda **38**, 189 (1960); CH. A. KRUSSINK, G. M. VAN DER WANT u. A. J. STAVERMAN, J. Polymer Sci. **30**, 67 (1958); D. HEIKENS u. MITAUT., ebenda **44**, 429, 437 (1960); J. KÖRÖSI, Faserforsch. u. Textiltech. **12**, 487 (1961) [C. A. **65**, 7528 (1962)].

Kette unter Ringöffnung anlagert, und zwar an die $-\text{NH}_2$ bzw. $-\text{NH}_3^{\oplus}$ Endgruppe. Nehmen weiterhin an, daß die Additionsreaktion durch Protonen katalysiert wird¹⁸⁾. So bedeutsam diese Ergebnisse sind, darf jedoch nicht verkannt werden, daß sie auf die Frage, wie die „Amidaustauschreaktion“ im einzelnen vor sich geht, keine Antwort geben.

Es wird nun der Versuch gemacht, ein Gesamtbild des Mechanismus der Polycaprolactam-Bildung zu geben. Wir stellen dabei eingebaut den näheren Ablauf der sogenannten „Umamidierungsreaktion“ vor¹⁹⁾:

A) V und Wasser als Ausgangskomponenten



B) V und Aminocarbonsäure-Initiator als Ausgangskomponenten

Es gilt das gleiche Reaktionsschema wie unter A. [Gl. (3)–(5)]. Allerdings hierbei sind A. 2a und A. 2b die Startreaktionen. Als Initiator können alle Amino-carbonsäuren in Frage kommen, welche prim. oder sek. Aminogruppe enthalten.

C) V und Aminsals-Initiator als Ausgangskomponenten

Hierbei kann man ohne Zweifel annehmen, daß als Zwischenprodukt semicyclisches Amidinsalz²⁰⁾ entsteht, welche sich durch gebildetes Wasser

¹⁸⁾ Siehe letzte Zusammenfassung: H. RINKE u. E. ISTEI, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 14/2, S. 113, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1963.

¹⁹⁾ Bei A. 2b, A. nb, C. 1, C. 2 und C. n [in Gl. (4)–(8)] wurden nur die Tautomer-Formen der Amidin-carbonsäuren gebraucht, welche durch Hydrolyse Molekulargewichtserhöhung bringen ($-\text{C}=\text{N}-$ Bindung im Ring!). Nach H. ZAHN [Angew. Chem. 68, 229 (1956)] ist die zweckmäßige Kurzbezeichnung des $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$ Restes Cap. In Gl. (5), wegen leichteren Abschreibens, wurden die Formeln nicht zwitterionisch angegeben.

²⁰⁾ Bekanntlich aus entspr. Säureamiden und Aminsalsen bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung Amidinsalze entstehen. Siehe z. B. O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 214, 197 (1882); Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 210 (1882).

Weitere Begründungen

Weitere Begründungen, welche bei der Polycaprolactam-Bildung in Gegenwart von Wasser, Aminosäuren und Aminalsalze auf eine Existenz von amidinartigen Zwischenprodukten vermuten lassen:

1. Das V reagiert nicht mit Aminen, sofern wasserfreie Substanzen verwendet werden²⁵).
2. Es ist uns nicht gelungen aus ϵ -Thiocaprolactam „Thioperlon“ herzustellen, da das in der Startreaktion entstehende H_2S sich als Gas entfernt²⁶).
3. Als Initiator kann man nicht die Salze der tert. Aminen verwenden²⁷).
4. Bei den Untersuchungen, wie sich p-Amino-benzoessäure, p-Amino-benzoessäure-methylester und p-Amino-salizylsäure im Gegensatz zum gleichen Einsatz (3%) von II als Initiator bei der Caprolactampolymerisation verhalten, haben wir festgestellt²⁸), daß mit p-Amino-benzoessäure-methylester und PAS tritt eine nur sehr geringe Umsetzung zum Polyamid auf.
5. Die Polymerisationen mit V-hydrochlorid²³) unterscheiden sich von den mit V-phosphorsäure²⁹) durch den geringeren Lactamumsatz, da die Orthophosphorsäure und deren Monoderivate zersetzen über 200° unter Wasserabspaltung.
6. Wir zeigten an anderen Stellen¹³)²⁶), daß in der Anfangsphase der Polymerisation für kurze Zeit plötzlich eine mehrfache Menge der linearen Oligomere entstehen.

Diskussion und Schlußfolgerungen

a) Bei der Amidin-Bildung es ist unbedingt notwendig, daß eine —NH_3^+ -Gruppe einer $\text{—N=C(OH)—} \rightleftharpoons \text{—NH—CO—}$ -Gruppe des V genügend nahe kommt. Weil diese Möglichkeit in der Anfangsphase der Reaktion viel wahrscheinlicher ist, als ein Treffen von —COO^- und —NH_3^+ -Gruppen, meinen wir, daß das Kettenwachstum in der Anfangsphase hauptsächlich durch das semicyclische Amidin-Derivat verläuft.

b) Die Entstehung der Ringoligamiden der II geht folgendermaßen vor sich: Durch Kondensationsreaktion aus linearen Oligamiden³⁰), nach

²⁵) Siehe z. B. S. M. SKURATOV u. Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR **95**, 1017 (1954); H. YUMOTO u. N. OGATA, Makromolekulare Chem. **25**, 71 (1957); T. G. MAJURY, ebenda **30**, 383 (1958); S. SMITH, ebenda **30**, 459 (1958).

²⁶) J. KÖRÖSI, Faserforsch. u. Textiltech. **12**, 487 (1961) [C. A. **56**, 7528 (1962)].

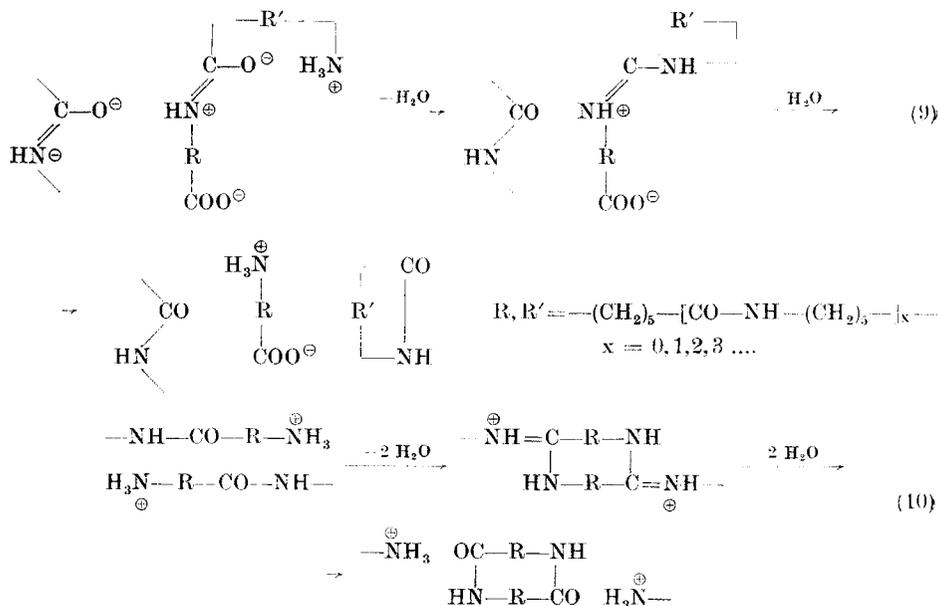
²⁷) F. WILOTH, Makromolekulare Chem. **27**, 37 (1958).

²⁸) E. FRITZSCHE, J. KÖRÖSI u. K. SCHLIEKERT, unveröffentlichte Versuche.

²⁹) H. J. NICOLAI u. K. PETROWITZ, Dtsch. Pat. (DDR), 7283 (1952/1955) [C. **1956**, 13874]; F. GELEJI u. Mitarb., J. Polymer Sci. **52**, 295 (1961), ebenda **58**, 955 (1962).

³⁰) P. SCHLACK u. K. KUNZ in „Chem. Textilfasern, Filme u. Folien“, herausgeg. von R. PUMMERER, Verlag Enke, Stuttgart 1952, S. 629; F. WILOTH, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) **5**, 66 (1955).

MATTHESsche „Einrollungstheorie“³¹⁾, oder/und nach ROTHE³²⁾ durch „zwei aufeinanderfolgende Umamidierungen“. Da die Ringoligamide nicht nur in der Anfangsphase entstehen, wenn die entsprechend kürzeren linearen Oligomere reichlich vorhanden sind¹³⁾²⁶⁾, sehen wir sehr wahrscheinlich, daß die cyclischen Oligomere hauptsächlich durch folgendermaßen erklärte „Einrollung“ [Gl. (9)] und „zwei aufeinanderfolgende Umamidierung“ [Gl. (10)] entstehen³³⁾:



Das in einem Polycaprolactam-Gleichgewichtsgemisch nur 3–4% extrahierbare Ringoligamide und 6–7% V sind, läßt sich so erklären, daß wenig solche benachbarten Amidgruppen vorkommen, wobei ein gezeigtes mesomeres Gleichgewicht entstehen kann, sowie, daß die entstandenen Ringverbindungen in der Reaktion nochmals teilnehmen können³²⁾³⁴⁾. Zu dieser Frage sei erwähnt, daß H. ZAHN und J. KUNDE³⁵⁾ nach Auswertung von vielen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen beweisen, daß die größeren Ringmoleküle im Kristall als ringgeschlossene Doppelketten vorliegen.

³¹⁾ A. MATTHES, Makromolekulare Chem. **5**, 197 (1951).

³²⁾ M. ROTHE, J. Polymer Sci. **30**, 227 (1958).

³³⁾ Nach A. PARISOT [Melliand Textilber. **37**, 65 (1956)] zwischen den Polyamidketten bei benachbarten Amidgruppen besteht die Möglichkeit zum Auftreten eines mesomeren Gleichgewichtes, falls diese genügend nahe beieinanderstehen.

³⁴⁾ E. FRITZSCHE u. J. KÖRÖSI, Faserforsch. u. Textiltech. **10**, 248 (1959) [C. A. **53**, 19440 (1959)].

³⁵⁾ H. ZAHN u. J. KUNDE, Liebigs Ann. Chem. **618**, 158 (1958).

c) Bei höheren Temperaturen im Gleichgewichtszustand verläuft die Aufbau- und Abbaureaktion mit einer großen aber gleichen Geschwindigkeit. Also sind in jedem Moment in der Schmelze auch viele Amidgruppen vorhanden. Mit anderen Worten sind in der Schmelze beim Spinnen auch unerwünschte verzweigte und „kopfige“ [s. Gl. (9)] Ketten. Die Amidgruppen verschwinden wahrscheinlich durch Hydrolyse bei der heißen „Lactamwäsche“.

d) Man kann zusammenfassend die Schlußfolgerung sagen, daß es unmöglich ist, einen Initiator zu finden, mit welchem die Polyamidbildung aus V 100proz. abläuft. Dieses Ausschlußprinzip ist dadurch gültig auch im Falle von II oder III als Ausgangssubstanzen.

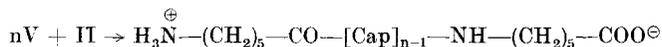
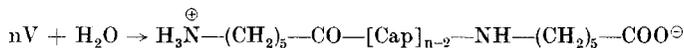
Zur Nomenklatur-Frage³⁶⁾

Im „Perlongebiet“ stehen uns noch immer keine entsprechenden Fachwörter für die Bezeichnung des Reaktionsprozesses und Endproduktes zur Verfügung. Die in der Literatur eingebürgerten Wörter (z. B. Polymerisation, Katalysator, Polycaprolactam) entsprechen allgemein nicht den Tatsachen. Bei der Herstellung von Polycaprolactam laufen Hydrolyse und Kondensationsreaktion nebeneinander, wobei sich ein Polymer bildet, welches pro Kette in den Endgruppen noch 1 Mol. „Katalysator“ (Wasser, Aminsatz) enthält. Für einen solchen Reaktionsablauf³⁷⁾ hat der Organiker noch keinen Ausdruck. Deshalb schlage ich für genaueren Verbrauch die folgenden Begriffe vor:

Startinitiator, Anreger statt Katalysator, Reaktionsbeschleuniger, Reaktionsauslöser, Reaktionsteilnehmer.

Genauer verteilt: Die Ausdrücke Startinitiator oder Anreger sollen die Anfangszugaben zum V (Wasser, Amino-carbonsäure, Aminsatz, Amidiumsatz), Reaktionsauslöser die Wassermoleküle und alle $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3\text{X}^\ominus$, $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3-\text{COO}^\ominus$, $-\text{NH}_2$ und $-\text{COOH}$ -Gruppen enthaltenden Reaktionsprodukte, Reaktionsteilnehmer die Reaktionsauslöser + V + Ringamide während der Reaktion, bedeuten.

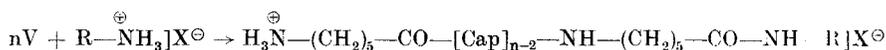
Polycaprolactamhydrat: Im Falle von Wasser oder Amino-carbonsäure als Startinitiator. Allgemein formuliert:



³⁶⁾ Wir lassen hierbei die sogenannte anionische Polymerisation (Schnellpolymerisation) außer acht.

³⁷⁾ Molekulargewichtsvergrößerung durch abwechselnd laufende Kondensation und Hydrolyse.

Polycaprolactamaminat: Aminsatz oder Amidiumsatz als Startinitiator. Allgemein formuliert:



Wasserwechselwirkungspolymerisation (Wwwp) statt Polymerisation, Polykondensation.

Der Ausdruck Wwwp soll bedeuten, daß alle Arten der „kationischen Polymerisationen“ nur in Anwesenheit von Wasser verlaufen können. Mit dem Vorschlag „kationische Polymerisation²³⁾ 18) können wir einverstanden sein, obwohl der Ausdruck nicht nur im Lactam → Polyamid-Gebiet brauchbar ist. Es kann nach unseren Vorstellungen zur Aufteilung der „kationischen Polymerisation“ auf „hydrolytische“ und „nichthydrolytische Polymerisationen“²³⁾ 18) nicht zugestimmt werden, da bei den wasserfreien eingeleiteten Polymerisationen bei höheren Temperaturen durch Kondensationsreaktionen Wasser entstehen. Wir behaupten darum, daß ohne Mitwirkung von Wasser die V-Moleküle an die Ammoniumendgruppen direkt nicht addieren können, nur über Amidine. Wir zweifeln z. Z., daß die Entstehung von VI aus V und V-Hydrochlorid (ohne Wasserwechselwirkung: Kondensation und Hydrolyse) verläuft.

Die Versuche sollen unter Einbeziehung der Lactimäther von cyclischen Oligamiden von II, 2,5-Diketopiperazinen, Glutaminsäure-lactam usw. auf breiter Basis weitergeführt werden zur Darstellung von Oligopeptiden und Peptiden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1. O-Methyl- ϵ -caprolactim (Ia). — In einem 1 l-Rundkolben 226 g (2 Mol) V wurden zusammen mit 252 g = 190 ml (2 Mol) Dimethylsulfat unter Rühren 2 Stunden bei 95 bis 100° gehalten. Es bildete sich ein hellgelber Sirup. Es wurde ein Gemisch bestehend von 126 g (2,25 Mol) KOH in 150 ml Wasser mit 180 g Eisstücken gemacht und der obige Sirup unter Rühren und Eiskühlung ins KOH-Lösung-Eisgemisch in 10 Minuten zugegeben. Die frei gewordene Base trennt sich schnell als obere Phase ab. Nach der Abtrennung wurde das rohe Ia im Eisschrank mehrmals mit KOH getrocknet, dann im Vakuum destilliert. Hauptfraktion: 185 g (73% d. Th.) farblose Flüssigkeit. Sdp.₂₄ 71,5–72°, Sdp. 164,5–165,5°, $d_{25}^{25} = 0,9632$, $n_D^{30} = 1,4618$ (Lit. ³⁸⁾): Sdp.₂₄ 65–67°, $n_D^{25} = 1,4610$). Wenn die wäßrige Phase ausgeschüttelt wird mit 300 ml Äther, so die Ausbeute 80% d. Th. betrug, also meistens lohnt sich diese Manipulation nicht.

2. S-Methyl- ϵ -thiocaprolactim (Ib). — Gibt man zu 63 g = 47,5 ml (0,5 Mol) Dimethylsulfat unter Rühren so 64,5 g (0,5 Mol) ϵ -Thiocaprolactam³⁹⁾ zu, daß die innere Temperatur nicht über 80° steigen soll. Nach 5tündigem Stehen wurde der rotbraune Sirup langsam zu einem KOH-Lösung-Eisgemisch, bestehend aus 32 g KOH, 40 ml Wasser und 75 g Eis, zugegeben. Das freigewordene Ib trennt sich als obere Phase ab. Die rohe Base wurde im Eisschrank über KOH getrocknet, dann vakuumfraktioniert. Hauptfraktion 54,5 g (76%

³⁸⁾ CH. C. PRICE, K. N. CAMPBELL u. R. MCBRIDE, Org. Syntheses **31**, 72 (1951).

³⁹⁾ L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG, M. HÜRBLIN u. H. A. BOEKENOOGEN, Helv. chim. Acta **16**, 1323 (1933); Amer. Pat. 2688014 (1954) [C. A. **50**, 1076 (1956)]; J. PROCHAZKA, Chem. Technik **7**, 19 (1955).

d. Th.), wasserempfindliche farblose Flüssigkeit. Sdp.₂₁ 100,5–101,5°, $d_{25}^{25} = 1,0259$, $n_D^{25} = 1,5270$ (Lit. 7): Sdp.₁₂ 82,5°).

3. N-[1-Aza-cyclohepten-(1)-yl-(2)]-ε-amino-capronsäure (III). — 128,5 g (1,01 Mol) Ia oder 144,7 g (1,01 Mol) Ib und 131,2 g (1 Mol) aus 60proz. Dimethylformamid umkristallisierte, bei 205–207° schmelzende II wurden in 500 ml wasserfreiem Methanol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann im Vakuum eingedampft. Der dicke, ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten. Schmp. 92–95°. Auf papierchromatographischem Wege geprüft enthält keine II. Löslich im Wasser und Alkohol, unlöslich in allen sonstigen Lösungsmitteln. Gibt keine Hydroxamsäurereaktion.

$C_{12}H_{22}N_2O_2$ (226,3) ber.: C 63,68; H 9,80; N 12,44;
gef.: C 63,51; H 10,02; N 12,26.

4. N-(ε-Amino-caproyl)-ε-amino-capronsäure (IV). — Eine Lösung von 10 g III und 10 ml Wasser wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die Lösung, welche II, IV und V enthält, auf einer vorbereiteten Cellulosesäule (Cellulosepulver der Firma Schleicher-Schüll) gegossen. Die gleichmäßig gefüllte 90 cm lang und 5 cm Ø Cellulosesäule soll vorher mit Elutionsmittel (Äthanol-wasser 7 : 3 v/v) ausgewaschen werden. Dann wurde die Säule bis ninhydrinnegativer Reaktion eluiert (50 ml/Std., eine Fraktion = 10 ml). Die Reihenfolge der Hydrolyseprodukte: V, IV und II. Die nur IV enthaltenden Fraktionen (papyrographisch bestimmt) wurden vereinigt, im Vakuum eingedampft und mit 3 × 5 ml Äthanol auf Filter gebracht. Man erhielt 4,85 g (45%) weißes, kristallines Pulver vom Schmp. 199–201°, das, aus wenig 70proz. Dimethylformamid umkristallisiert bei 202° schmilzt. Der Schmp. und die Löslichkeit in Wasser und Äthanol entspricht den von West¹⁴) angegebenen Werten.

$C_{12}H_{24}N_2O_3$ (244,3) ber.: N 11,54;
gef.: N 11,40.

Aus den anderen Fraktionen läßt sich durch Eindampfen 1,8 g (18%) V und 2,36 g (22%) II gewinnen.

5. Polycaprolactam. — Die Durchführung und Analysen geschehen nach unseren früheren Angaben³⁴).

Tabelle 2
„Polymerisation“ von III unter Zusatz von Wasser bzw. II bei 256° unter CO₂-Strom

Nr.	Ausgangssubst. in Mol			Reaktionszeit (h)	V-Ge-halt (%)	Oligo-mer-Geh. (%)	Gesamt-extr. (%)	$\eta_{rel}^{40)}$	
	III	Wasser	II					nicht extr.	extr. Probe
1	0,07	0,045	—	1	6,86	6,47	13,33	1,55	1,95
2	0,07	0,045	—	3	7,20	4,93	12,12	2,18	2,44
3	0,07	0,045	—	5	7,27	4,82	12,09	2,27	2,56
4	0,07	0,045	—	8	7,02	4,18	11,20	2,38	2,58
5	0,1	—	0,006	8	7,41	5,41	12,82	2,20	2,40
6	0,1	—	0,006	18	6,75	4,87	11,62	2,39	2,59

⁴⁰⁾ Bei 20° in konz. Schwefelsäure, 1proz. Lösung.

Herrn Prof. Dr. A. MATTHES (Wolfen) und Herrn Dr. E. FRITZSCHE (Prennitz) bin ich für Ihr Interesse an dieser Arbeit, Herrn Doz. Dr. TH. PYL (Greifswald) für die IR-Spektren und Mikroanalysen, sowie FrI. Chemotechniker I. BLASCHKE für die geschickte Beihilfe, sehr zu Dank verpflichtet.

Prennitz, Forschungslaboratorium des VEB Chemiefaserwerk, jetzt Budapest X., Kereszturi-ut. 30/38.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1963.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 52/64