

Der glatte Verlauf der Hydrolyse unter Bildung des neuen Hydrosols ist bemerkenswerth, da die anderen, bis jetzt einigermaassen genauer untersuchten Metallsalze dieser äusserst schwachen Säure ein wesentlich anderes Verhalten zeigen. Auf Grund anderer Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass Kupfersuccinimid eine Metall-Stickstoff-Bindung besitzt. Nun ist bekannt, dass Kupfer im Gegensatz z. B. zum Quecksilber eine nur geringe Atomaffinität zum Stickstoff bekundet, was durch das Fehlen charakteristischer Kupfer-substituierter Ammoniakke, die etwa dem Präcipitat analog zusammengesetzt sind, durchaus plausibel erscheint. Die geringe, zwischen Kupfer und Stickstoff bestehende Atomaffinität erklärt vielleicht auch zum Theil die Erscheinungen bei der hydrolytischen Dissociation, d. h. den glatten Zerfall des Salzes unter Umgehung unlöslicher basischer Salze, die Abscheidung der Base als Colloïd, was durch die gleichzeitige Anwesenheit des fast neutralen Succinimids, dem keine ausflockende Eigenschaften zukommen, noch begünstigt werden dürfte.

Der Reactionsverlauf bei der Hydrolyse des Kupfersuccinimids, sowie die Eigenschaften des neuen Colloids werden noch eingehender untersucht, ferner laden die gemachten Beobachtungen zu einem genaueren Studium der Hydrolyse von Schwermetallsalzen äusserst schwacher Säuren vom Typus des Acetamids und Succinimids ein, das vielleicht einiges Licht auf die bis jetzt wenig untersuchte Frage nach den Bedingungen zur Entstehung von Metallhydroxydcolloïden bei der Hydrolyse der Salze werfen könnte.

### 386. J. v. Braun und C. Müller: Synthese des Hexamethyldiamins und Heptamethyldiamins aus Piperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Juni 1905.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns ein Verfahren mit<sup>1)</sup>, welches gestattet, in bequemer Weise vom Piperidin zum Pentamethyldiamin,  $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$ , zu gelangen. Mit derselben Leichtigkeit lassen sich nun, gleichfalls unter Benutzung von Piperidin als Ausgangsmaterial, auch die beiden, bis jetzt ungemein schwer zugänglichen Homologen des Pentamethyldiamins, das Hexamethyldiamin,  $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$ , und das Heptamethyldiamin,  $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{NH}_2$ , bereiten. Das Erstere, welches aus Korksäure von Solonina<sup>2)</sup> (nach der Hofmann'schen Amid-Abbaumethode), sowie von Curtius und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3583 [1904].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 28, 558.

Clemm<sup>1)</sup> (nach dem Curtius'schen Azidverfahren) bereitet worden ist, erhält man, wenn man das aus Benzoylpiperidin entstehende Benzoyl- $\epsilon$ -chloramylamin,  $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.Cl$ , in das Benzoyl- $\epsilon$ -leucinnitril,  $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.CN$ , überführt und darin die Cyangruppe reducirt und den Benzoylrest abspaltet. Das Heptamethylendiamin, welches Solonina (l. c.) aus der Azelainsäure nach der Hofmann'schen Abbaumethode dargestellt hat, wird glatt durch Reduction des Pimelinsäurenitrils,  $CN.[CH_2]_5.CN$ , gebildet, dessen Darstellung aus dem bei der Aufspaltung des Piperidins entstehenden 1.5-Dichlor- oder 1.5-Dibrom-Pentan kürzlich<sup>2)</sup> beschrieben worden ist.

#### Hexamethylendiamin, $NH_2.[CH_2]_6.NH_2$ .

Wenn man Benzoyl- $\epsilon$ -leucin in der üblichen Weise in absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium (2 Theile auf 1 Theil Nitril) reducirt, so findet neben Wasserstoffaufnahme auch eine partielle Verseifung der Benzoylgruppe statt: beim Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf gehen neben etwas Ammoniak kleine Mengen von Hexamethylendiamin mit über (identificirt durch die unten beschriebene Benzoylverbindung), und es hinterbleibt im Rückstand ein auf der alkalischen Lauge schwimmendes, gelbes, stark basisches Oel, allem Anschein nach die Monobenzoylverbindung  $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_6.NH_2$ , verunreinigt durch kleine Mengen des Diamins. Das Oel löst sich leicht in Wasser, schwer in Aether, ziemlich leicht in Chloroform, und gestattet nicht die Herausarbeitung der reinen Monobenzoylverbindung, da es weder zum Erstarren gebracht, noch unzersetzt destillirt werden kann. Seine Natur folgt indessen ohne Zweifel daraus, dass es mit Säuren in Benzoësäure und Hexamethylendiaminsalz gespalten wird. Zur Darstellung der letzteren Base empfiehlt es sich aber nicht, das Oel direct der Verseifung zu unterwerfen, denn es ist schwer, dasselbe quantitativ aus der stark alkalischen Flüssigkeit zu isoliren; vielmehr erwies es sich als weitaus zweckmässiger, es durch Behandlung mit Benzoylchlorid erst in das feste, leicht filtrirbare und leicht zu reinigende *N, N'*-Dibenzoyl-hexamethylendiamin,  $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_6.NH.CO.C_6H_5$ , überzuführen und dieses weiter zu verseifen. Zu diesem Zwecke verdünnt man die alkalische Flüssigkeit so lange mit Wasser, bis das Oel ganz in Lösung gegangen ist, äthert mit alkoholfreiem Aether aus (diese Entfernung der geringen ätherlöslichen Verunreinigungen ist unbedingt nothwendig, um bei der weiter folgenden Benzoylirung ein leicht zu reinigendes Product zu bekommen), vertreibt den in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1167 [1896] und Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 189 [1900].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, diese Berichte 37, 3588 [1904].

Flüssigkeit gelöstem Aether durch einen Luftstrom und schüttelt mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid unter Kühlung durch. Man erhält die Benzoylverbindung als schneeweissen, gut filtrirbaren und schnell trocknenden Niederschlag (wenn man das Ausäthern hingegen unterlässt, besitzt der Körper fast regelmässig eine klebrige Consistenz und gelbliche Färbung) in einer Ausbeute von rund 80 pCt. der Theorie (auf das Nitril bezogen). Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um ein analysenreines Präparat von dem bereits bekannten<sup>1)</sup> Schmp. 155° zu liefern.

0.1332 g Sbst.: 10.2 ccm N (11°, 764 mm).

$C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_6.NH.CO.C_6H_5$ . Ber. N 8.64. Gef. N 9.04.

Erhitzt man die Benzoylverbindung mit der 4-fachen Menge concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf 170—180°. filtrirt von der Benzoësäure ab und dampft ein, so erhält man in theoretischer Ausbeute das nur schwach gefärbte, salzsaure Hexamethyldiamin, welches man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether analysenrein bekommt.

0.1294 g Sbst.: 0.1950 g AgCl. — 0.1372 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 750 mm).

$HCl.NH_2.[CH_2]_6.NH_2.HCl$ . Ber. Cl 37.57, N 14.88.  
Gef. » 37.26, » 15.10.

Den Schmelzpunkt des Salzes fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Curtius und Clemm zu 248°. Das Salz ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, mit Platinchlorid liefert es das bereits von Curtius und Clemm beschriebene, sich über 200° zersetzende Platindoppelsalz.

0.0996 g Sbst.: 0.0370 g Pt.

Ber. Pt 37.06. Gef. Pt 37.15.

Charakteristisch wegen seiner Schwerlöslichkeit ist das Benzolsulfoderivat des Hexamethyldiamins. Schüttelt man die ziemlich stark alkalische Lösung der Base mit Benzolsulfochlorid, so entsteht nicht etwa wie beim Cadaverin<sup>2)</sup> und dem unten beschriebenen Heptamethyldiamin eine klare Lösung, sondern es tritt in bedeutender Menge ein fester, weisser Körper auf, der sich erst in einem sehr bedeutenden Ueberschuss von Alkali vollständig auflöst; das Filtrat liefert beim Ansäuern dieselbe Verbindung. Das Benzolsulfohexamethyldiamin löst sich sehr schwer in Aether, Methylalkohol, kaltem Aethylalkohol, leichter in siedendem Aethylalkohol und wird beim Erkalten seiner alkoholischen Lösung als glänzendes Krystallmehl erhalten. Es schmilzt bei 154°.

<sup>1)</sup> Curtius und Clemm, l. c.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 388 [1904].

0.1223 g Sbst.: 0.2460 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>.NH.<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.NH.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 54.55, H 6.06.  
Gef. » 54.85, » 5.94.

Zur Darstellung von

Heptamethyldiamin, NH<sub>2</sub>.<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>,

reducirt man Pimelinsäurenitril in siedender, alkoholischer Lösung mit der dreifachen Gewichtsmenge Natrium, befreit die Flüssigkeit mit Wasserdampf von Alkohol (das Destillat enthält an basischen Bestandtheilen neben Ammoniak nur geringe Mengen des Diamins) und lässt den Rückstand, in welchem sich ein auf der alkalischen Lauge schwimmendes Oel befindet, erkalten. Man kann das Diamin entweder direct mit Chloroform ausschütteln oder zweckmässiger, da es natürlich nicht frei von geringen Verunreinigungen ist, dadurch erst reinigen, dass man es durch Zusatz von Wasser in Lösung bringt, die Lösung durch Ausschütteln mit etwas Aether von den Verunreinigungen befreit, mit Salzsäure ansäuert und zur Trockne eindampft. Man erhält so ein Gemenge von Chlornatrium und Heptamethyldiaminchlorhydrat, aus dem man das Diaminsalz durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Alkohol isoliren kann. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten in einer Ausbeute von über 80 pCt. der Theorie das nur schwach gefärbte salzsaure Salz, welches durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether rein erhalten wird. Es zersetzt sich bei etwa 250°, und ist, entgegen der Angabe Solonina's (l. c.), in heissem Alkohol recht leicht, in kaltem dagegen bedeutend schwerer löslich.

0.1233 g Sbst.: 0.1878 g CO<sub>2</sub>, 0.1077 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst.: 0.2128 g AgCl. — 0.1106 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 751 mm).

HCl.NH<sub>2</sub>.<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>.HCl Ber. C 41.38, H 9.98, Cl 34.90, N 13.79.  
Gef. » 41.54, » 9.77, » 34.75, » 13.77.

Das Goldsalz der Base fanden wir übereinstimmend mit Solonina's Angabe in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol hingegen spielend leicht löslich; das Platinsalz krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner heiss gesättigten, wässrigen Lösung in sphäroidal angeordneten Krystallaggregaten.

0.1578 g Sbst.: 0.0572 g Pt.

Ber. Pt 36.1. Gef. Pt 36.25.

Von weiteren Derivaten der Base stellten wir u. a. dar: die Benzoylverbindung (nach Schotten-Baumann), welche übereinstimmend mit Solonina's Angabe in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich ist und aus Alkohol in kleinen, weissen Krystallen vom Schmp. 124° erhalten wird:

0.1308 g Subst.: 9.8 ccm N (22°, 748 mm).

$C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_7.NH.CO.C_6H_5$ . Ber. N 8.3. Gef. N 8.75,

und die Benzolsulfoverbindung, welche sich in Alkali schwerer als das entsprechende Derivat des Cadaverins, bedeutend leichter aber als das entsprechende Derivat des Hexamethyldiamins löst. Der Körper wird sehr leicht von Methyl- und Aethyl-Alkohol aufgenommen, ist dagegen in Aether ausserordentlich schwer löslich und kann leicht rein erhalten werden, wenn man seine heiss gesättigte, methylalkoholische Lösung mit Aether versetzt und erkalten lässt. Weisses Krystallpulver vom Schmp. 104°.

0.1167 g Subst.: 0.2382 g  $CO_2$ , 0.0680 g  $H_2O$ .

$C_6H_5.SO_2.NH.[CH_2]_7.NH.SO_2.C_6H_5$ . Ber. C 55.60, H 6.34.

Gef. » 55.67, » 6.52.

Die Analysen des nur durch Fällen mit Aether aus der alkoholischen Lösung gereinigten salzsauren Heptamethyldiamins und die Analysen der weiteren Derivate der Base, ferner die vollständige Alkalilöslichkeit der Benzolsulfoverbindung lassen keinen Zweifel darüber, dass dem Körper keine greifbaren Mengen einer durch Ammoniakabspaltung entstandenen, secundären Iminbase  $[CH_2]_7 > NH$  beigemischt sind. Da eine solche Base sich auch nicht im Destillat hat auffinden lassen, welches man beim Abtreiben des Alkohols aus der Reductionsflüssigkeit mit Wasserdampf erhält (in diesem Destillat sind, wie erwähnt, von organischen Basen lediglich kleine Mengen des Heptamethyldiamins enthalten), und auch der beim Reinigen der Reactionsflüssigkeit erhaltene ätherische Auszug sich frei davon erwies, so kann man sagen, dass greifbare Mengen der cyclischen Iminbase bei der Reduction des Pimelinsäurenitrils überhaupt nicht entstehen. Dies ist nun interessant, wenn man die Reduction des Pentamethylencyanids mit der des Di- und Tri-Methylencyanids vergleicht. Beim Ersteren werden bekanntlich neben Tetramethyldiamin geringe Mengen Pyrrolidin gebildet<sup>1)</sup>, beim Trimethylencyanid findet neben der Reduction zum Pentamethyldiamin in deutlich wahrnehmbarem Umfang Piperidinbildung statt<sup>2)</sup>; beim Pentamethylencyanid hört die intramolekulare Ammoniakabspaltung so gut wie vollständig auf. Die Tendenz zur Bildung cyclischer Imine nimmt also vom fünfgliedrigen Pyrrolidin bis zum achtgliedrigen Heptamethylenimin beständig ab. Auf dieses Resultat, welches auch mit anderen, von uns inzwischen gesammelten Beobachtungen vollkommen übereinstimmt, gedenken wir demnächst ausführlicher zurückzukommen.

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 19, 780 [1886].

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte 18, 2956 [1885].