

544. J. v. Braun und A. Steindorff: Synthese des Hexamethylenimins, des Ringhomologen des Piperidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Vor einer Anzahl von Jahren<sup>1)</sup> hat bekanntlich Gabriel gezeigt, dass man Trimethylenbromid,  $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{Br}$ , dadurch, dass man ein Bromatom durch den Phenoxyrest, das andere durch die Cyangruppe ersetzt  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}]$ , diese Letztere reducirt  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2]$ , und das Phenoxy durch Chlor ersetzt, in  $\delta$ -Chlorbutylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ , überführen kann, welches durch intramolekularen Ringchluss Pyrrolidin,  $[\text{CH}_2]_4 > \text{NH}$ , liefert.

Nachdem dem Einen von uns vor einiger Zeit<sup>2)</sup> die Ausarbeitung einer ergiebigen Darstellungsmethode für das zweithöhere Homologe des Trimethylenbromids, das 1.5 Dibrompentan,  $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Br}$ , gelungen war, wurde auch die Aussicht eröffnet, auf einem ganz analogen Wege zu dem zweithöheren Homologen des  $\delta$ -Chlorbutylamins, dem  $\zeta$ -Chlorhexylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$ , und hieraus zu dem siebengliedrigen, cyclischen Imin, dem Ringhomologen des Piperidins,  $[\text{CH}_2]_6 > \text{NH}$ , zu gelangen. Diese Aussicht rückte in greifbare Nähe, nachdem es uns gemeinsam nach einer Reihe von Vorversuchen gelungen war, zum zweithöheren Homologen des 1.3-Phenoxycyantrimethylens — dem  $\varepsilon$ -Phenoxycaprönsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ , zu gelangen<sup>3)</sup>, denn es blieben dann bis zur vollständigen Lösung der Aufgabe nur noch drei Etappen übrig: das Nitril musste zum phenoxylierten Amin reducirt, dieses Letztere in die gechlorte oder gebromte Base  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$  resp.  $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$  übergeführt, und aus einer dieser beiden intramolekular Halogenwasserstoff abgespalten werden. Ueber die nunmehr gelungene Lösung dieser Aufgabe möchten wir im Folgenden berichten.

Die Reduction des Nitrils zur Base und die Reindarstellung dieser Letzteren bot keine Schwierigkeiten. Der Ersatz des Phenoxy's in der phenoxylierten Base durch Chlor oder Brom bei der Einwirkung von Chlor- oder von Brom-Wasserstoff wollte uns zwar im Anfang, als wir in Anlehnung an die üblichen Vorschriften bei höherer Temperatur arbeiteten, nicht glatt gelingen, konnte aber schliesslich durch eine Modification der Arbeitsbedingungen bequem erreicht werden. Dagegen stiessen wir bei der Ausführung der dritten Reaction auf Erscheinungen, die man nicht hatte mit Sicherheit voraussehen können. Es zeigte sich nämlich, dass die Halogenwasserstoffabspal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3231 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3210 [1904]; 38, 2336 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 169, 956 [1905].

tung aus dem  $\zeta$ -Chlor- oder  $\zeta$ -Brom-Hexylamin zwar glatt und leicht erfolgt, dass sie sich aber nur zum geringen Teil intramolekular abspielt, zum weitaus grösseren extramolekular verläuft. Das Hexamethylenimin stellt nur einen geringen Theil des Reactionsproductes dar, während der weitaus grössere aus einer mit dem Hexamethylenimin isomeren Base besteht, welche den Stickstoff gleichfalls nur in secundärer Bindung enthält und zweifelsohne eine durch Verkettung mehrerer (wahrscheinlich zweier) Moleküle des halogenirten Amins entstandene cyclische Poly-Iminbase nach Art des Piperazins,  $\text{NH} < \begin{matrix} [\text{CH}_2]_2 \\ [\text{CH}_2]_2 \end{matrix} > \text{NH}$ , und des Marckwald'schen<sup>1)</sup> *Bis*-Trimethylenimins,  $\text{NH} < \begin{matrix} [\text{CH}_2]_3 \\ [\text{CH}_2]_3 \end{matrix} > \text{NH}$ , darstellt.

Dieses Resultat ist nun ausserordentlich interessant, wenn man es mit den bei der intramolekularen Veränderung der niederen Homologen des  $\zeta$ -Halogenhexylamins erhaltenen Resultaten vergleicht. Von diesen scheinen nur das  $\delta$ -Chlorbutylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ , und das  $\varepsilon$ -Chlor- (oder Brom-) Amylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$ <sup>2)</sup>, einen glatten Ringschluss zum Pyrrolidin resp. Piperidin,  $[\text{CH}_2]_4 > \text{NH}$  und  $[\text{CH}_2]_5 > \text{NH}$ , zu erleiden. Beim  $\gamma$  Chlor- (resp. Brom-) Propylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$ <sup>3)</sup>, und dem  $\beta$ -Chlor- (resp. Brom-) Aethylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2$ <sup>4)</sup>, stellen die Producte der intramolekularen Umsetzung: das Trimethylenimin,  $[\text{CH}_2]_3 > \text{NH}$ , und das Aethylenimin,  $[\text{CH}_2]_2 > \text{NH}$  (Gabriel's »Vinylamin«), gleichfalls nur einen kleinen Theil der Reactionsmasse dar, während der Rest in anderer Weise — vielleicht auch unter extramolekularer Bildung der cyclischen *Bis*-Iminbasen<sup>5)</sup> — verändert wird. Der Pyrrolidinring bildet sich bekanntlich leichter als der Piperidinring<sup>6)</sup>, wenn zu einer Bildung der beiden durch intramolekulare Alkylierung die Gelegenheit vorhanden ist; wir haben demnach in dem fünfgliedrigen Iminring, ähnlich wie in den fünfgliedrigen Pentamethylenkohlenstoffringen, ein Maximum von Stabilität zu erblicken; bei der Abnahme der Gliederzahl des ringförmigen Pyrrolidins nimmt die Beständigkeit ab, bei der Zunahme aber auch; diese Abnahme ist beim Uebergang zum Piperidin eine verhältnissmässig geringe, ähnlich wie auch die Cyclo-Hexamethylderivate sich noch als ganz beständig erweisen und synthetisch leicht erhalten werden können; sie ist, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, beim Uebergang zum Hexa-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2038 [1899].

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte 25, 415 [1892].

<sup>3)</sup> Gabriel und Weiner, diese Berichte 21, 2669 [1888].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1053, 2665 [1888]; 28, 2929 [1895].

<sup>5)</sup> Knorr, diese Berichte 37, 3507 [1904].

<sup>6)</sup> Vergl. z. B. Willstätter, diese Berichte 33, 365 [1900].

methylenimin bereits gross, entsprechend der geringeren Beständigkeit und der bedeutend schwierigeren Bildung der Kohlenstoffsiebenringe. Interessant gestaltet sich nun für die cyclischen Imine die Frage nach dem Einfluss einer weiteren Vergrößerung der Gliederzahl; denn aus dem Dekamethyldiamin,  $[\text{CH}_2]_{10}[\text{NH}_2]_2$ , hat ja Krafft<sup>1)</sup> durch intramolekulare Ammoniakabspaltung, das, wie es scheint, leicht entstehende und ganz beständige Dekamethylenimin,  $[\text{CH}_2]_{10}>\text{NH}$ , isolirt, und es ist vorläufig nicht anzunehmen, dass die neben dem Hexamethylenimin entstehende, in dieser Abhandlung beschriebene, polymere Base etwas anderes, als das Bis-Hexamethylenimin,  $\text{NH} < \begin{matrix} [\text{CH}_2]_5 \\ | \\ [\text{CH}_2]_5 \end{matrix} > \text{NH}$ , also ein zwölfgliedriges cyclisches Imin ist. Wenn die Sache aber so liegt, dann wird man vielleicht bei einer Vergrößerung der Gliederzahl des Hexamethylenimins wieder zu einem Punkt gelangen, von dem ab eine Erhöhung der Stabilität der Ringcomplexe wahrzunehmen ist, d. h., man hätte es dann mit einer periodischen Abhängigkeit der Festigkeit der Iminringe von der Gliederzahl zu thun<sup>2)</sup>. Wir hoffen, diese Frage wenigstens für die achtgliedrigen Ringe durch Untersuchung des kürzlich dargestellten  $\gamma$  Chlorheptylamins,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{NH}_2$ <sup>3)</sup> zu lösen<sup>4)</sup>, und werden vielleicht mit der Zeit Mittel und Wege finden, um auch zu den übrigen, noch fehlenden Zwischengliedern zwischen dem Hexa- und dem Dekamethylenimin zu gelangen.

Das Hexamethylenimin haben wir bisher nur in einer Menge isoliren können, welche eine sichere Feststellung seiner Natur gestattet; dabei fanden wir, dass es vollständig verschieden von der Base ist, welche Wallach<sup>5)</sup> vor einigen Jahren aus Hexanonisoxim

$\text{CH}_2$  (vergl. nebenstehende Formel) durch Reduction gewonnen  
 und als Hexamethylenimin angesprochen hat; neueren Unter-  
 $\text{CH}_2$   $\text{CH}_2$  suchungen zufolge, über die Hr. Geh.-Rath Wallach in  
 $\text{CH}_2$   $\text{CH}_2$  der nächsten Zeit berichten wird, ist diese Verschiedenheit  
 $\text{NH}-\text{CO}$  dadurch zu erklären, dass die bei der Reduction des  
 Hexanonisoxims entstehende Base kein reines Product ist  
 und wesentlich wohl aus dem mit dem Hexamethylenimin isomeren  
 Hexahydroanilin,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$ , besteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2252 [1892].

<sup>2)</sup> Aehnliche Ansichten über eine solche periodische Abhängigkeit hat bereits Krafft ausgesprochen. Vergl. diese Berichte 25, 2252 [1892].

<sup>3)</sup> J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2347 [1905].

<sup>4)</sup> Bei der Schwierigkeit der Bildung des achtgliedrigen Bistrimethylenimins wird voraussichtlich auch das Heptamethylenimin,  $[\text{CH}_2]_7>\text{NH}$ , ähnlich dem Hexamethylenimin, sich nur schwer bilden.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 324, 292 [1902].

## Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das für die Darstellung des  $\zeta$ -Phenoxyhexylamins dienende Phenoxyacpronsäurenitril braucht nicht absolut rein zu sein, da man in der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes der phenoxylierten Base ein bequemes Mittel besitzt, um diese leicht zu reinigen. Nachdem man also Dibrompentan mit Phenolnatrium umgesetzt hat, braucht man nicht das in der Reaktionsmasse enthaltene, zur Condensation mit Cyankalium dienende 1.5-Bromphenoxyptan,  $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , durch langes Fractioniren rein herauszuarbeiten, sondern kann ruhig die von etwa 130—200° (20 mm) siedende, mit etwas Dibrompentan und Diphenoxyptan verunreinigte Fraction verwenden. Nachdem man sie mit überschüssigem Cyankalium in alkoholisch-wässriger Lösung in der bereits angegebenen Weise<sup>1)</sup> condensirt hat, bläst man den Alkohol mit Wasserdampf ab, nimmt das Reactionsproduct mit Aether auf, trocknet und destillirt den Aether ab. Aus 250 g Dibrompentan erhält man so 110—115 g (ca. 55 pCt. der Theorie) des noch braun gefärbten, beim Abkühlen erstarrenden Nitrils der  $\varepsilon$ -Phenoxyacpronsäure, welches als Verunreinigungen geringe Mengen Pimelinsäurenitril,  $\text{CN} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ , (aus Dibrompentan entstanden), und 1.5-Diphenoxyptan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , enthält.

 $\zeta$ -Phenoxyhexylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$ .

Reducirt man das Nitril in der üblichen Weise mit der doppelten Gewichtsmenge Natrium in absolut-alkoholischer Lösung, so erhält man nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf ein gelb gefärbtes, schwach basisch riechendes Oel, welches mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig ist und aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht. Man schüttelt mit Aether aus, entzieht dem Aether die Base durch Salzsäure und dampft die salzsaure Lösung ein. Es beginnt alsbald die Abscheidung des schwer löslichen, salzsauren Salzes vom Phenoxyhexylamin, welches, nachdem die Lösung ziemlich weit eingeengt ist, scharf abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser nachgewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute aus je 100 g Nitril beträgt bei einiger Uebung rund 100 g Salz (ber. 120 g). Eine kleine Quantität ist noch in den Laugen enthalten; dieselbe erhält man aber beim Eindampfen, falls das Nitril pimelinsäurenitrilhaltig war, mit salzsaurem Heptamethyldiamin vermengt.

Aus dem salzsauren Salz setzt Natronlauge das Phenoxyhexylamin als farbloses, schwach basisch riechendes Oel in Freiheit, das unter 15 mm Druck bei 167—169° überdestillirt und in Eis zu einer weissen, bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Base zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an, wes-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 964 [1905].

halb wir uns auf die Analyse der Salze und Derivate beschränken mussten.

Das Chlorhydrat erhält man beim langsamen Erkalten einer schwach salzsauren, heiss gesättigten, wässrigen Lösung in derben, prismatischen Krystallen, welche nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz über Natronkalk bei 140° schmelzen.

0.1685 g Subst.: 0.1042 g AgCl.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2.HCl$ . Ber. Cl 15.46. Gef. Cl 15.26.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht ein in kaltem Wasser fast unlösliches, in heissem schwer lösliches Platindoppelsalz, das aus heissem Wasser in kleinen, gelbrothen Kryställchen erhalten wird. Dieselben beginnen sich bei 191° zu schwärzen und sind bei 199° geschmolzen.

0.1202 g Subst.: 0.1584 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O. — 0.2442 g Subst.: 0.0594 g Pt.

$(C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 36.18, H 5.08, Pt 24.47.

Gef. » 35.94, » 4.80, » 24.32.

Das Pikrat fällt aus der ätherischen Lösung beim Vermischen der Componenten langsam in gelben Krystallen aus, die sich sehr leicht in Alkohol lösen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether schmilzt das Salz bei 135°.

0.1897 g Subst.: 22.1 ccm N (15°, 748 mm).

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2.C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 13.21. Gef. N 13.43.

Die Benzoylverbindung scheidet sich, nach Schotten-Baumann dargestellt als weisse, feste Masse ab, welche sich schwer in Aether löst (genau wie das kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene, niedere Homologe  $C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO.C_6H_5$ ), leichter von Alkohol aufgenommen wird und nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 80° schmilzt.

0.1146 g Subst.: 0.3216 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO.C_6H_5$ . Ber. C 76.71, H 7.79.

Gef. » 76.53, » 7.45.

Die Benzolsulfonylverbindung ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 57–58°.

0.1611 g Subst.: 0.3813 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.SO_2.C_6H_5$ . Ber. C 64.80, H 7.29.

Gef. » 64.55, » 6.92.

Charakteristisch für das ζ-Phenoxyhexylamin ist die Leichtigkeit, mit der es mit Kohlensäure bei Gegenwart von Alkali zum Natrium- (oder Kalium-) Salz der Phenoxyhexyl-carbaminsäure,  $C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO.ONa$ , zusammentritt. Lässt man die Base bei Gegenwart einer alkalischen Lauge (wie man sie z. B. nach der Reduction des Nitrils und nach dem Abtreiben des Alkohols erhält) an der Luft stehen, so beginnt sie alsbald, zu einer Krystallkruste zu erstarren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 171 [1905].

die auch in reinem Wasser schwer löslich ist und die wir anfangs für das carbaminsaure Salz  $C_6H_5O.[CH_2]_5.NH.CO.OH, NH_2.[CH_2]_5.O C_6H_5$  hielten.

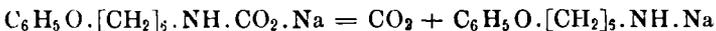
Erst die Thatsache, dass der Alkaligehalt auch bei andauerndem Waschen nicht verschwindet, brachte uns auf den Gedanken, dass das Alkali in der erwähnten Weise fest gebunden sein könnte, und die Analysen bestätigten dann auch diese Vermuthung.

Das Natriumsalz der Phenoxyhexylcarbaminsäure erhält man rein, wenn man die Base in Wasser löst, Natronlauge zusetzt und Kohlensäure in die Lösung einleitet: zuerst geht die durch Natronlauge abgeschiedene Base in Lösung, bei weiterem Einleiten macht sich eine Trübung bemerkbar, und es beginnt die Abscheidung des Natriumcarbamat in glänzenden Krystallblättchen. Das abgesaugte, mit kaltem Wasser gut ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Salz ist analysenrein.

0.1245 g Sbst.: 0.2700 g  $CO_2$ , 0.0807 g  $H_2O$ . — 0.1443 g Sbst.: 7.1 ccm N ( $19^\circ$ , 745 mm). — 0.4207 g Sbst.: 0.1090 g  $Na_2SO_4$ .

$C_6H_5O.[CH_2]_5.NH.CO_2Na$ . Ber. C 60.19, H 7.00, N 5.41, Na 8.8.  
Gef. » 60.45, » 7.28, » 5.56, » 8.4.

Charakteristisch ist die Veränderung, die das Salz beim Erwärmen erleidet: es schmilzt bei  $80^\circ$  unter stürmischer Gasentwicklung, und zwar erweist sich das entwickelte Gas als reine Kohlensäure; der Rückstand besteht aus einer wachsartigen, schwach gefärbten, natriumhaltigen Masse, die an der Luft zerfließt und von Wasser langsam, aber glatt in Phenoxyhexylamin und Natriumhydroxyd zerlegt wird. Unzweifelhaft haben wir es mit einem nach der Gleichung



entstandenen substituirten Natriumamid zu thun, und es wäre möglich, dass in den geschilderten Reactionen eine allgemein brauchbare Methode enthalten ist, um zu den sonst so schwer zugänglichen substituirten Natramiden zu gelangen. Natriumcarbamate vom Typus des Phenoxyhexylderivats sind zwar unseres Wissens nach nicht bekannt, es erscheint uns aber nicht unmöglich, dass diejenigen schwer löslichen Producte, die so häufig beim Stehenlassen primärer Basen bei Gegenwart von Alkali an der Luft beobachtet worden sind, nicht die Aminsalze, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern die Alkalisalze der betreffenden Carbaminsäuren darstellen. Wir möchten uns vorbehalten, diese Frage an einer Reihe bekannter primärer Amine noch näher zu prüfen.

#### ζ-Chlor-hexylamin, $Cl.[CH_2]_5.NH_2$ .

Wenn man ζ-Phenoxyhexylamin unter denjenigen Bedingungen in das gechlorte Product überzuführen versucht, die gewöhnlich als nothwendig angegeben werden, um einen Phenoxyrest durch Chlor zu er-

setzen — nämlich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf Temperaturen über  $150^{\circ}$  —, so findet zwar eine Bildung von Phenol statt, im übrigen erleidet aber die Substanz eine so weitgehende Zerstörung unter Braunfärbung, dass keine greifbaren Mengen der gechlorten Base isolirt werden können. Die Ablösung des Phenoxyrestes gelingt aber, wie wir nach vielen vergeblichen Versuchen fanden, auch schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur, und wenn man sie durch 8-stündiges Erwärmen der Substanz mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure bei  $90^{\circ}$  vor sich gehen lässt, so ist die Zerlegung der phenoxyilirten Base in Phenol und  $\zeta$ -Chlorhexylamin eine sehr glatte. Die nur schwach gelb gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, das Phenol ausgeäthert und die saure Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus einer schwach gefärbten, ausserordentlich hygroskopischen Krystallmasse, welche nicht ganz scharf bei  $115-120^{\circ}$  schmilzt und aus dem bereits auf anderem Wege<sup>1)</sup> in kleiner Menge gewonnenem salzsaurem Chlorhexylamin besteht. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Platindoppelsalz der gechlorten Base krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich, in Uebereinstimmung mit dem auf anderem Wege gewonnenen Product in gelben, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmp.  $214^{\circ}$ .

0.1887 g Sbst.: 0.1480 g  $\text{CO}_2$ , 0.0762 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1627 g Sbst.: 6.3 cem N ( $16^{\circ}$ , 750 mm). — 0.2456 g Sbst.: 0.0700 g Pt.

$\text{Cl}.\text{[CH}_2\text{]}_6.\text{NH}_2.\text{HCl}_2.\text{PtCl}_4$ . Ber. C 21.15, H 4.45, N 4.12, Pt 28.21.

Gef. » 21.38, » 4.53, » 4.44, » 28.50.

Das Chloraurat bildet gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen vom Schmp.  $87^{\circ}$ .

0.3322 g Sbst.: 0.1398 g Au.

$\text{Cl}.\text{[CH}_2\text{]}_6.\text{NH}_2.\text{HCl}.\text{AuCl}_3$ . Ber. Au 41.5. Gef. Au 41.8.

Das Pikrat, welches man durch Freimachen der gechlorten Base in der Kälte durch Alkali, Aufnehmen in Aether und Füllen mit Pikrinsäure erhält, zeigt den früher angegebenen Schmp.  $115^{\circ}$ .

0.2671 g Sbst.: 0.1050 g AgCl.

$\text{Cl}.\text{[CH}_2\text{]}_6.\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . Ber. Cl 9.72. Gef. Cl 9.85.

Die Benzoylverbindung wurde nur als Oel erhalten, genau wie bei der Darstellung aus Dibenzoylhexamethylendiamin (l. c.).

#### $\zeta$ -Brom-hexylamin, $\text{Br}.\text{[CH}_2\text{]}_6.\text{NH}_2$ .

Noch empfindlicher als gegen Salzsäure erweist sich das Phenoxyhexylamin gegen Bromwasserstoff; es gelingt aber auch hier, den Phenoxyrest glatt durch Brom zu ersetzen, wenn man die Base mit

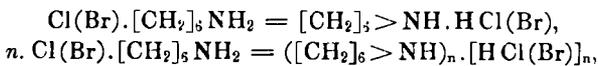
<sup>1)</sup> Aus Hexamethylendiamin: J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2340 [1905].

der vierfachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure einige Stunden auf 80° erwärmt. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit wird hierauf genau wie früher mit Wasser verdünnt, vom abgeschiedenen Phenol mit Aether befreit und eingedampft. Das zurückbleibende, äusserst hygroskopische Bromhydrat löst man in Wasser, kühlt gut ab, setzt Alkali zu und äthert aus; die ätherische Lösung giebt beim Zusatz von Pikrinsäure in nahezu quantitativer Ausbeute ein festes Pikrat, welches in Wasser schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisiren hieraus bei 127° schmilzt.

0.1710 g Sbst.: 20.5 ccm N (12°, 738 mm). — 0.5139 g Sbst.: 0.2320 g AgBr.

Br. $[\text{CH}_2]_6\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ . Ber. N 13.71, Br 19.54.  
Gef. » 13.80, » 19.21.

Setzt man aus den Salzen des ζ-Chlor- oder ζ-Brom-Hexylamins die halogenirten Basen mit Alkali in Freiheit, nimmt mit Aether auf und lässt den Aether bei niedriger Temperatur verdunsten, so erhält man die beiden Amine als schwach basisch riechende, wenig gefärbte Oele, die bei niedriger Temperatur beim Aufbewahren für sich oder in wässriger Suspension keine wahrnehmbare Veränderung erleiden. Erwärmt man aber, so findet bei Gegenwart von Wasser eine ziemlich schnelle, fast vollständige Lösung statt, wobei die Lösungen sich gelb resp. röthlich färben; bei Abwesenheit von Wasser erfolgt eine Umwandlung in zähe Oele, die sich fast ohne Rückstand mit gelber oder röthlicher Farbe in Wasser lösen. Diese Umwandlung, die bequem auf dem Wasserbade vorgenommen werden kann, findet beim Chlorhexylamin verhältnissmässig langsam, beim Bromhexylamin in sehr intensiver Weise unter Selbsterhitzung der Substanz statt. In beiden Fällen, d. h. sowohl bei Gegenwart von Wasser wie auch ohne diese, finden zwei Reactionen statt, die durch die Gleichungen:



wiedergegeben werden. Denn wenn man nach beendeter Umsetzung mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt, so geht mit dem wasserklaren Destillat das Hexamethylenimin über, während im Rückstand die ölige, polymere Base verbleibt. Zur Darstellung dieser beiden Körper ist es nun keineswegs erforderlich, von den reinen halogenirten Hexylaminen auszugehen; man verfährt so, dass man das Einwirkungsproduct von Bromwasserstoff auf Phenoxyhexylamin (wegen der schnelleren späteren Umsetzung ist die Verwendung von Bromwasserstoff der von Chlorwasserstoff vorzuziehen) von Phenol befreit, durch Eindunsten den grösseren Theil der Bromwasserstoff-

säure verjagt, mit Alkali übersättigt und nach kurzem Erwärmen mit Wasserdampf destillirt. Auch hierbei entstehen keine anderen Umsetzungsproducte als die beiden erwähnten Imine.

#### Hexamethylenimin, $[\text{CH}_2]_6 > \text{NH}$ .

Das wasserklare, stark basisch reagirende Destillat wird, nachdem keine Base mehr übergeht, mit Salzsäure eingedampft. Man erhält einen schwach gelblich gefärbten Syrup, welcher auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrt. Die Ausbeute an dem salzsauren Salz beträgt etwas über 2 g aus 20 g Phenoxyhexylamin, und liess sich bis jetzt durch eine Variation der Versuchsbedingungen nicht erhöhen. Aus dem Salz setzt Alkali das freie Hexamethylenimin in Freiheit. Dasselbe stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, ist leichter als Wasser, damit vollständig mischbar, besitzt einen ausgesprochenen Piperidin-Geruch und siedet, wie es scheint, zwischen  $120^\circ$  und  $130^\circ$ . Die genaue Bestimmung des Siedepunktes und die Festlegung der übrigen physikalischen Constanten war uns leider bis jetzt bei der in Folge der geringen Ausbeute sehr unbedeutenden Quantität, über die wir verfügten, nicht möglich. Wir haben uns daher, bis uns die Darstellung einer grösseren Menge des Imins möglich sein wird, vorläufig begnügt, einige Derivate der Base darzustellen, wobei für uns vor allem ein Vergleich mit dem von Wallach aus Hexanonisoxim dargestellten Amin von Interesse war.

Setzt man zu der concentrirten Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid, so fällt ein rothgelb gefärbtes Platinsalz aus, welches in der Wärme sowohl von Wasser wie von Alkohol leicht aufgenommen wird, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und beim langsamen Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in rothgelben, langen Krystallnadeln vom Schmp.  $148-149^\circ$  (unter Aufschäumen) erhalten wird. Der Analyse zufolge enthält das Salz 1 Mol. Krystallwasser, welches weder im Vacuum, noch bei  $80-85^\circ$  entweicht; bei  $100-105^\circ$  findet ein Gewichtsverlust statt, zugleich aber beginnt eine merkliche Zersetzung des Salzes.

0.1981 g Sbst.: 0.1652 g  $\text{CO}_2$ , 0.0862 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1677 g Sbst.: 7 ccm N ( $21^\circ$ , 748 mm). — 0.2620 g Sbst.: 0.0810 g Pt.

$([\text{CH}_2]_6\text{NH} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 23.01, H 4.82, N 4.5, Pt 31.15.  
Gef. » 22.75, » 4.88, » 4.7, » 30.91.

Das Chloraurat fällt als rothes Oel aus, welches zu einer unscheinbaren, festen, rothen Masse erstarrt; dieselbe Eigenschaft zeigt auch das Pikrat. Die Benzolsulfonylverbindung konnte nur in flüssiger Form erhalten werden; sie ist, entsprechend der secundären Natur der Base, in Alkali unlöslich.

Mit Sicherheit ergibt sich die secundäre Natur des Amins aus den bei der erschöpfenden Methylierung erhaltenen Resultaten. Wird die Base mit überschüssigem Jodmethyl und Alkali in methylalkoholischer Lösung behandelt, dann nach längerem Stehen und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die Flüssigkeit eingedampft und mit einer concentrirten Kalilösung versetzt, so scheidet sich ein alsbald erstarrendes Oel ab, das auf Thon abgepresst, zur Reinigung erst in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, dann aus absolutem Alkohol, worin der Körper in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt wird. Das Product ist schneeweiss, schmilzt bei 214—215° und ist der Analyse zufolge aus Hexamethylenimin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Methyl und Hinzutreten der Elemente des Jodmethyls entstanden.

0.1262 g Sbst.: 0.1736 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1463 g Sbst.: 0.1345 g AgJ.

$[\text{CH}_2]_6 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{J}$ . Ber. C 37.62, H 7.10, J 49.76.  
Gef. » 37.51, » 6.92, » 49.6.

Für das Methylierungsproduct einer mit dem Hexamethylenimin isomeren, primären Base C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.NH<sub>2</sub> berechnet sich:

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J. C 40.14, H 7.43, J 47.21.

Durch Schütteln mit Chlorsilber wurde dann das dem Jodid entsprechende Chlorid dargestellt und in das Platinsalz verwandelt: letzteres fällt als feinpulveriger, rothgelber Niederschlag aus, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ausserordentlich schwer löslich und wird aus Wasser in kleinen, rothen Kryställchen erhalten. Das Salz beginnt sich bei 245° zu schwärzen und schmilzt (ohne Aufschäumen) innerhalb der nächsten zehn Grade.

0.1320 g Sbst.: 0.1395 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.1228 g Sbst.: 0.0362 g Pt.

$[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2 \text{PtCl}_4$ . Ber. C 28.92, H 5.46, Pt 29.36.  
Gef. » 28.95, » 5.35, » 29.48.

$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{.N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2 \text{PtCl}_4$ . Ber. » 31.21, » 5.78, » 28.18.

Gegen Permanganat zeigt das Hexamethylenimin in eiskalter, schwefelsaurer Lösung dieselbe Beständigkeit wie das Piperidin.

Die Benzoylverbindung der Base ist, wie wir an einer kleinen Probe feststellen konnten, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber bei starker Abkühlung. Unsere nächste Aufgabe wird nun — neben der Feststellung der Constanten der freien Base — sein, mit Hülfe der Benzoylverbindung auf dem Wege des Abbaues die aus der Synthese und den Derivaten des Hexamethylenimins sich ergebende Constitution des Körpers festzulegen: denn genau wie Benzoylpiperidin durch Chlorphosphor zum 1.5-Dichlorpentan abgebaut wird, muss man bei einem Benzoylhexamethylenimin den

Abbau zum 1.6-Dichlorhexan erwarten, welches, wie kürzlich gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, leicht durch Ueberführung in das 1.6-Diphenoxyhexan identificirt werden kann.

Poly(*Bis?*)-Hexamethylenimin,  $[(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}]_n$ .

Das Oel, welches nach dem Abtreiben des Hexamethylenimins aus der alkalischen, durch Zersetzung des Chlor- oder Brom-Hexylamins gewonnenen Flüssigkeit zurückbleibt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer fast farblosen, wachsartigen Masse (Ausbeute ca. 7 g aus 20 g Phenoxyhexylamin), welche sehr unerquickliche Eigenschaften aufweist. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, löst sich in Alkohol und Chloroform und wird am besten durch Ausschütteln mit Chloroform der stark alkalischen Flüssigkeit entzogen. Durch Aether wird sie aus Chloroform in weissen Flocken gefällt, die an der Luft alsbald eine klebrige, wachsartige Consistenz annehmen; in derselben Form bleibt sie auch nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurück. Der Körper, der sich auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, löst sich leicht in Säuren und bildet nach dem Verdunsten der sauren Lösungen gummiartige Salze. Das Benzoyl-, Benzolsulfonyl- und Nitroso-Derivat wurden nur in flüssiger resp. halbfester Form erhalten. Das Goldsalz und Pikrat sind ölig. Dass die Base mit dem Hexamethylenimin isomer ist, geht aus der Analyse des Platinsalzes hervor, welches in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ausserordentlich schwer löslich ist. Es schmilzt unter Schwarzfärbung bei 228°.

0.1522 g Sbst.: 0.1344 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1547 g Sbst.: 0.0492 g Pt.  
 $[(\text{CH}_2)_6\text{NH}\cdot\text{HCl}]_n\cdot\text{PtCl}_4$ . Ber. C 23.72, H 4.64, Pt 32.04.  
 Gef. » 23.53, » 4.71, » 31.80.

Die secundäre Natur des in der Base enthaltenen Stickstoffs ergibt sich aus dem Resultat der erschöpfenden Methylierung. Wenn man die Base in der beim Hexamethylenimin beschriebenen Weise erschöpfend methyliert, die Lösung eindunstet und stark alkalisch macht, so fällt das quaternäre Jodid als schweres, nicht fest werdendes Oel aus, welches sich klar in Wasser löst. Man trennt es möglichst vollständig von der alkalischen Flüssigkeit, lässt zur Umwandlung des anhaftenden Alkalis in Carbonat lange an der Luft stehen, löst dann in heissem Alkohol, filtrirt und dampft ein. Da die Verbindung auch hierbei in öliger Form erhalten wurde, haben wir sie mit Chlorsilber in das quaternäre Chlorid verwandelt und aus diesem Letzteren das Platinsalz dargestellt. Dieses ist in Wasser äusserst schwer löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 255°.

<sup>1)</sup> J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2345 [1905].

0.1192 g Sbst.: 0.1261 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.1635 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

$[(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ . Ber. C 28.92, H 5.46, Pt 29.36.

Gef. » 28.80, » 5.37, » 29.24.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt, dass die Base ein durch Zusammentritt mehrerer Reste  $[\text{CH}_2]_6\text{NH}$  gebildetes Poly-Imin darstellt, und die einzige Frage, die in Bezug auf ihre Constitution noch zu lösen wäre, ist die nach ihrer Molekulargrösse. Leider haben uns die Eigenschaften der Derivate des Körpers bis jetzt ausser Stand gesetzt, auch diese Frage zu entscheiden. Es war uns unmöglich, unter den Producten der Behandlung des Körpers mit salpetriger Säure, mit Chloriden von Carbonsäuren, von Sulfosäuren u. s. w. auch nur ein einziges zu finden, welches in einigermaassen zur Molekulargewichtsbestimmung geeignetem Zustande hätte erhalten werden können. Am allergünstigsten verlief noch die Umsetzung mit  $\alpha$ -Naphtoesäurechlorid; man erhält ein Oel, welches langsam zu einer harten Masse erstarrt, sich in Säuren und Alkalien nicht mehr löst und wohl wesentlich aus der Naphtoylverbindung der Base besteht. Indessen zeigte auch dieses Product keinen constanten Schmelzpunkt, gab bei der Analyse keine ganz stimmenden Werthe und liess sich nicht durch Umkrystallisiren in einen reineren Zustand überführen. Wenn also auch die Analogie mit den niederen Homologen die Base wahrscheinlich als ein Bis Hexamethylenimin erscheinen lässt, so muss es noch späteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Annahme exact zu beweisen.

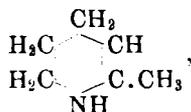
#### 545. J. v. Braun und A. Steindorff:

##### Zur Kenntniss des $\gamma$ -Coniceins. I.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Das typische, seit langer Zeit wohlbekannte Verhalten von secundären, sowohl offenen wie cyclischen, Basen gegen Reagentien, welche auf die Imidogruppe einwirken (salpetrige Säure, Chloride aromatischer Säuren u. s. w.), ist zum ersten Mal vor 9 Jahren durch äusserst interessante Versuche durchbrochen worden, welche von Lipp<sup>1)</sup> angestellt worden sind. Dieser Forscher beobachtete nämlich, dass das Tetrahydropicolin.



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 173 [1896].