

659. J. v. Braun und C. Müller. Zur Kenntniss der cyclischen Imine. II. Versuche zur Synthese des Heptamethylenimins.

[Aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. November 1906.)

Vor einem Jahre berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Steindorff¹⁾ über die Synthese des Hexamethylenimins $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, des siebengliedrigen Ringhomologen des Piperidins. Im Anschluss an diese Versuche schien es uns wichtig, auch der Frage nach der Bildung des nächsthöheren Homologen, des Heptamethylenimins $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$ experimentell näher zu treten, und zwar boten sich hierfür zwei Wege: einmal die intramolekulare Ammoniakabspaltung als dem Heptamethyldiamin $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$ und zweitens die intramolekulare Halogenwasserstoffabspaltung aus dem 7-Chlor- oder dem 7-Brom-Heptylamin: $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$. Die Möglichkeit, das Ausgangsmaterial für diese Versuche zu beschaffen, war im Princip durch frühere Untersuchungen von uns gegeben: denn wir hatten gezeigt²⁾, dass das Heptamethyldiamin aus dem Nitril der Pimelinsäure durch Reduction erhalten und dass es selbst weiter in Form seines Benzoylderivats durch Phosphorpentachlorid zum Benzoyl-7-chlorheptylamin abgebaut werden kann, aus welchem durch Verseifung das 7-Chlorheptylamin selbst entsteht. Während aber die Darstellung des Heptamethyldiamins auch in grossen Mengen keine Schwierigkeit bereitet, stellte es sich, trotz der Variation der Versuchsbedingungen als ausserordentlich schwierig heraus, eine etwas grössere Quantität des gechlorten Heptylamins zu gewinnen: denn der grösste Theil des Dibenzoylheptamethyldiamins wird durch Phosphorpentachlorid bis zum 1.7-Dichlorheptan abgebaut, und nur bei einem kleinen Theil beschränkt sich die Spaltung auf das eine Ende des Moleküls. Bevor wir also die Versuche über die Ringbildung des Heptamethylenimins in Angriff nehmen konnten, mussten wir eine bequemere Methode zur Darstellung des Chlor- oder noch besser des Brom-heptylamins finden und wir schlugen zu diesem Zwecke den folgenden Weg ein.

Das aus Dibrompentan nach den Angaben von Steindorff und Braun (l. c.) leicht in reiner Form darzustellende Phenoxyhexylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ lässt sich, wenn man es in Form seiner Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid behandelt, mit derselben Leichtigkeit in ein Gemenge von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{Cl}$ überführen, wie sich kürzlich gemachten Beobachtungen zu Folge³⁾ Benzoylphen-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3083, [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2203 [1905]; 38, 2340 [1905].

³⁾ Braun und Steindorff, diese Berichte 38, 961, [1905].

oxyamylamin $C_6H_5O.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ in ein Gemenge von $C_6H_5.CN$ und $C_6H_5O.(CH_2)_5.Cl$ verwandeln lässt. Ersetzt man im Chlorhexylphenyläther das Chlor durch Jod, so gelangt man zu dem sehr reaktionsfähigen Jodhexylpheuyläther $J.(CH_2)_6.O.C_6H_5$, welcher sich mit Cyankalium zum Nitril der Phenoxyönanthylsäure $C_6H_5O.(CH_2)_6.CN$ umsetzt; aus diesem letzteren gelangt man durch Reduction zum nächsthöheren Homologen des Phenoxyhexylamins, dem Phenoxyheptylamin $C_6H_5O.(CH_2)_7.NH_2$ und daraus endlich durch Spaltung mit Chlor- oder Brom-wasserstoffsäure zum 7-Chlor- oder 7-Brom-heptylamin. Trotz der verhältnismässig grossen Anzahl von Operationen hat sich der Weg vom Dibrompentan zum Bromheptylamin mit relativ guten Ausbeuten zurücklegen lassen, so dass es uns möglich war erhebliche Mengen Bromheptylamin auf diese Weise zu gewinnen.

Bei der Ausführung der Ringschliessungsversuche zeigte sich nun, dass es weder vom Diamin noch vom gebromten Amin ausgehend möglich ist, zu greifbaren Mengen der achtgliedrigen cyclischen Iminbase zu gelangen: Wenn man das Heptamethyldiaminchlorhydrat für sich erhitzt, so verkohlt es zum Theil, zum Theil destillirt es unverändert über; mit Natronkalk destillirt, liefert das Salz unter nur minimaler Ammoniakabspaltung Heptamethyldiamin, in welchem nicht die geringste Menge einer secundären Base nachgewiesen werden konnte. Bromheptylamin spaltet zwar mit Leichtigkeit Bromwasserstoff ab und liefert eine geringe Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen, dem Piperidin ähnlich riechenden Base; indessen ist deren Quantität eine so minimale, dass es nicht einmal gelang, eine zur Analyse ausreichende Menge von Platindoppelsalz hieraus zu isolieren. Fast die ganze Menge des Bromheptylamins wird in eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Base verwandelt, welche die empirische Zusammensetzung $(CH_2)_7 > NH$ besitzt, den Stickstoff bloss in secundärer Bildung enthält und offenbar in ganz derselben Weise durch extramoleculare Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bromheptylamin entsteht, wie die analoge polymere Base $[(CH_2)_6 > NH]_x$ aus Bromhexylamin. Auch hier war es in Ermangelung von krystallisirten reinen Derivaten nicht möglich, die Molekulargrösse der Base zu bestimmen und festzustellen, ob sie das piperazinähnliche Bis-Heptamethylenamin $NH < \begin{matrix} (CH_2)_7 \\ (CH_2)_7 \end{matrix} > NH$ ist oder ein noch grösseres Molekül besitzt.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass die Tendenz zur Ringschliessung die vom Pyrrolidin zum Hexamethylenimin beständig abnimmt, beim Heptamethylenimin bereits so gut wie garnicht mehr vorhanden ist. Es werden nun weitere Versuche zeigen müssen, ob sich bei einer weiteren Vermehrung der Gliederzahl wieder ein allmähliges Anwachsen der Tendenz zur Ringbildung wird feststellen

lassen oder ob diese Tendenz beim siebengliedrigen Hexamethylenimin bereits vollständig erlischt.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das für die Versuche nöthige Heptamethylen-diamin wurde aus Dibrompentan durch Condensation mit Cyankalium und durch Reduction des Pimelinsäurenitrils gewonnen, und das Heptamethylen-diaminchlorhydrat durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zur Darstellung des Benzoylphenoxyhexylamins wurde Dibrompentan (1 kg) mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung condensirt, der etwa zwischen 120° und 190° (im Vacuum) überdestillirende, wesentlich aus $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bestehende Theil des Reactionsproductes mit Cyankalium im Ueberschuss condensirt, und das halogenfreie, braun gefärbte, in Folge von Verunreinigungen $[\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}]$ nicht erstarrende Condensationsproduct nach dem Trocknen direct mit Natrium und absolutem Alkohol reducirt. Das basische, hellgelb gefärbte ölige Reactionsproduct wird nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser zur alkalischen, mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit ausgeäthert (das Heptamethylen-diamin bleibt hierbei in der wässrig-alkalischen Schicht); wenn man nun den Aether mit Salzsäure ausschüttelt und die saure Lösung nach dem Alkalischemachen benzoylirt, so erhält man das sofort nahezu reine Benzoylphenoxyhexylamin, welches für die weiteren Versuche bloss gut getrocknet zu werden braucht. Die Ausbeute beträgt ca. 40 pCt. vom Gewicht des angewandten Dibrompentans (d. h. beinahe 400 g aus 1 kg).

6-Chlorhexylphenyläther, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Bringt man das Benzoylphenoxyhexylamin mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammen, so tritt in der Kälte keine merkliche Reaction ein; beim schwachen Erwärmen schmilzt das Gemenge unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zusammen und verwandelt sich in kurzer Zeit in eine gelbe, homogene Flüssigkeit. Destillirt man, so geht zuerst Phosphor-oxychlorid weg, dann steigt der Siedepunkt schnell auf circa 200°, wo der grösste Theil des Benzonitrils überdestillirt, und von da ab destillirt unter langsamem Ansteigen der Temperatur bis über 300° der gechlorte Aether. Man kann die Spaltung mit grösseren Mengen in einer Operation vornehmen, nur ist es zweckmässig, da der Chlorhexylphenyläther bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung siedet, die Destillation zum Schluss in luftverdünntem Raum vorzunehmen; erniedrigt man, nachdem der grösste Theil des Benzonitrils bei 200° übergegangen ist, den Druck auf 25 mm, so geht die Hauptmenge des Aethers bei 185° und nur ein geringer Theil bei höheren Graden über. Man unterbricht die Destillation bei etwa 200°, wo das bis dahin farblose Destillat sich anfängt zu färben, giesst das gesammte über-

destillirte Product auf Eis und bläst nach der Zerstörung des Phosphoroxchlorids durch die Flüssigkeit Wasserdampf, welcher das Benzonitril und nur ganz geringe Mengen des Aethers mit sich führt. Das zurückbleibende, schwach gelbe Oel wird ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum rectificirt. Es geht unter 11 mm Druck bis auf den letzten Tropfen constant bei 164—165° über und stellt ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel dar. Aus je 100 g Benzoylphenoxyhexylamin erhält man 62—65 g an dem reinen Product, entsprechend 85—90 pCt. der Theorie.

0.1246 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.2063 g Sbst.: 0.1420 g AgCl.

Cl(CH₂)₆OC₆H₅. Ber. C 67.64, H 8.00, Cl 16.7.
Gef. » 67.60, » 7.88, » 17.0.

6-Jodhexylphenyläther, J.(CH₂)₆.OC₆H₅.

Kocht man den gechlorten Aether in alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit überschüssigem Jodnatrium, so wird das Chlor quantitativ gegen Jod ausgetauscht. Man treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab, nimmt die Jodverbindung in Aether auf, wäscht mit etwas verdünntem Alkali, trocknet und fractionirt. Der Jodäther geht unter 11 mm Druck völlig constant bei 183—184° als wasserhelles Oel über, welches beim Abkühlen zu weissen, bei 25° schmelzenden Krystallen erstarrt.

0.1626 g Sbst.: 0.2814 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.2486 g Sbst.: 0.1918 g AgJ.

J(CH₂)₆OC₆H₅. Ber. C 47.37, H 5.59, J 41.78.
Gef. » 47.20, » 5.71, » 41.85.

Dass in dem Jod-, folglich auch in dem Chlorhexyl-Aether die normale Hexamethylenkette enthalten ist, die Phosphorpentachloriddestillation also ohne Verschiebungen innerhalb des Moleküls verlaufen ist, folgt daraus, dass, wenn man die Jodverbindung mit etwas überschüssigem Phenolnatrium in der Wärme behandelt, quantitativ das 1.6-Diphenoxyhexan gebildet wird, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den bekannten Schmp. 83° zeigt.

0.1451 g Sbst.: 0.4255 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₆H₅O(CH₂)₆OC₆H₅. Ber. C 80.00, H 8.2.
Gef. » 79.98, » 8.4.

Nitril der Phenoxyönanthylsäure, C₆H₅O.(CH₂)₆.CN.

Der Chlorhexylphenyläther setzt sich nur träge mit Cyankalium um, beim Jodäther verläuft dagegen die Reaction sehr glatt. Wenn man nach mehrstündigem Kochen mit der doppelten berechneten Menge Cyankalium in alkoholisch-wässriger Lösung, Wasserdampf durch die Reactionsflüssigkeit durchleitet, so hinterbleibt ein halogenfreies, beim Erkalten erstarrendes Oel, welches in allen organischen Lösungs-

mitteln, ausser in Ligroin, sehr leicht löslich ist. Beim Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man das Product in schneeweissen Blättchen, die bei 32° schmelzen.

0.1240 g Sbst.: 0.3495 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 747 mm).

C₆H₅O(CH₂)₆CN. Ber. C 76.85, H 8.37, N 6.9.

Gef. » 76.87, » 8.70, » 7.3.

7-Phenoxyheptylamin, C₆H₅O.(CH₂)₇.NH₂.

Zur Reduction des Phenoxyönanthylsäurenitrils verfährt man in der bekannten Weise. Je 90 g werden in 2 L sorgfältig getrocknetem Alkohol gelöst, in der Wärme sehr schnell mit 180 g Natrium reducirt, der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben und das zurückbleibende gelbe, schwach basisch riechende Oel nach dem Verdünnen des Kolbeninhalts mit Wasser in Aether aufgenommen. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Salzsäure aus und dampft die saure Flüssigkeit ein, so erhält man in einer Ausbeute von 65—70 pCt. der Theorie das salzsaure Salz des phenoxyirten Heptylamins. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, und kann entweder aus Wasser oder aus Alkohol-Aether umkrystallisirt werden. Rein schmilzt es zwischen 125—127°.

0.1558 g Sbst.: 0.0926 g AgCl.

C₆H₅O(CH₂)₇NH₂.HCl. Ber. Cl 14.58. Gef. Cl 14.7.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich; es beginnt sich bei 200° zu schwärzen und ist bei 210° geschmolzen.

0.1832 g Sbst.: 0.2544 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 0.0274 g Pt.

[C₆H₅O(CH₂)₇NH₂.HCl]₂PtCl₄. Ber. C 37.86, H 5.34, Pt 23.67.

Gef. » 37.87, » 5.47, » 23.95.

Das freie Phenoxyheptylamin wird aus seiner sauren Lösung mit Alkali in der Kälte direct in fester Form ausgefällt. Es zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an, siedet unter 11 mm Druck bei 185° und schmilzt in reiner Form bei 32—34°.

Von den Derivaten der Base stellen wir dar die Benzoyl- und die Benzolsulfo-Verbindung.

Die Benzoylverbindung — dargestellt nach Schotten-Baumann — ist ein fester, weisser Körper, der sich schwer in Aether, leichter in Alkohol löst und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 89—90° schmilzt.

0.1376 g Sbst.: 0.3878 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 5.65 ccm N (22.5°, 759 mm).

C₆H₅O.(CH₂)₇.NH.CO C₆H₅. Ber. C 77.17, H 8.04, N 4.51.

Gef. » 76.86, » 8.18, » 4.86.

Die Benzolsulfoverbindung ist gleichfalls fest und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 47°.

0.1422 g Sbst.: 5.4 ccm N (17°, 752 mm).

$C_6H_5O.(CH_2)_7.NH.SO_2.C_6H_5$. Ber. N 4.03. Gef. N 4.35.

Charakteristisch für das niedere Homologe des Phenoxyheptylamins, das Phenoxyhexylamin, ist, wie Steindorff und Braun gefunden haben, die Neigung, mit Kohlendioxyd bei Gegenwart von Natronlauge zum Natriumsalz der substituirten Carbaminsäure, $C_6H_5O(CH_2)_6NH.CO_2Na$, zusammenzutreten. Ganz anders verhält sich wider Erwartung in dieser Beziehung das Phenoxyheptylamin. Leitet man in die mit etwas Natronlauge versetzte wässrige Lösung der Base Kohlensäure ein, so scheidet sich ein ausserordentlich feines, weisses Pulver ab, welches sich schon äusserlich von dem gut krystallisirten phenoxyhexylcarbaminsäuren Natrium unterscheidet, nicht wie jenes unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, sondern (und zwar unscharf zwischen 90—98°) fast ohne Gasentwicklung schmilzt (eine starke Gasentwicklung tritt erst beim Erwärmen der Schmelze auf 120° ein), natriumfrei ist und der Analyse zufolge das Aminsalz der substituirten Carbaminsäure darstellt:

0.1620 g Sbst.: 0.4184 g CO_2 , 0.1360 g H_2O . — 0.1226 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 742 mm).

$C_6H_5O.(CH_2)_7.NH.CO_2H.NH_2.(CH_2)_7OC_6H_5$.

Ber. C 70.74, H 9.17, N 6.11.

Gef. » 70.44, » 9.39, » 6.22.

7-Chlorheptylamin, $Cl.(CH_2)_7.NH_2$.

Um vom Phenoxyheptylamin zum Chlorheptylamin zu gelangen, genügt es, das salzsaure Salz der Base mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure sechs Stunden unter Druck auf 90° zu erwärmen. Die stark nach Phenol riechende, rothe Reactionsflüssigkeit wird zur Entfernung des Phenols ausgeäthert und hinterlässt dann beim Eindampfen das Chlorhydrat des Chlorheptylamins als feste, bräunlich gefärbte, stark hygroskopische Masse. Mit Platinchlorid liefert das Salz das bereits beschriebene Chloroplatinat vom Schmp. 205°.

0.1415 g Sbst.: 0.1233 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.2238 g Sbst.: 0.0612 g Pt.

$[Cl(CH_2)_7NH_2.HCl]_2PtCl_4$. Ber. C 23.70, H 4.80, Pt 27.50.

Gef. » 23.76, » 5.05, » 27.35.

Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann liefert die gechlorte Base, wenn man sie unter sehr guter Kühlung aus dem Chlorhydrat mit Alkali in Freiheit setzt, die bereits beschriebene Benzoylverbindung, die nach der Reinigung durch die Chlorcalciumverbindung hindurch und nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin den Schmp. 59° (statt 63°) zeigte.

0.0844 g Sbst.: 0.0486 g $AgCl$.

$Cl.(CH_2)_7.NH.CO.C_6H_5$. Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.24.

Das Pikrat entsteht, wenn die unter starker Abkühlung aus dem Salz in Freiheit gesetzte Base in gut gekühltem Aether aufgenommen und sofort

mit überschüssiger ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt wird; die klare Lösung wird verdunstet, das Gemenge von Pikrat und Pikrinsäure wiederholt mit alkoholfreiem Aether zur Entfernung der Pikrinsäure ausgezogen, und das zurückbleibende in etwas alkoholhaltigem Aether leicht lösliche Pikrat aus möglichst wenig Alkohol und Aether umkrystallisirt. Gelbes Krystallpulver vom Schmp 102—104°.

0.1128 g Sbst.: 15.1 ccm N (26°, 752 mm).

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 14.8. Gef. N 14.7.

7-Bromheptylamin, Br. $(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$.

Mit Bromwasserstoffsäure (4-fache Menge) wird der Phenolrest im Phenoxyheptylamin schon bei mehrstündigem Erwärmen auf 80° abgelöst. Die hellrothe Reactionsflüssigkeit hinterlässt, nachdem sie durch Ausäthern vom Phenol befreit worden ist, beim Eindampfen das Salz des Bromheptylamins als hygroskopische, röthlich-braune Masse, die auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether keinen festen Schmelzpunkt zeigt. In genau derselben Weise, wie beim Chlorheptylamin lässt sich aus dem bromwasserstoffsäuren Salz des Bromheptylamins das Nitrat darstellen, welches gleichfalls in Alkohol und etwas alkoholhaltigem Aether sehr leicht löslich ist und bei 100—102° schmilzt.

0.1768 g Sbst: 0.0802 g AgBr. — 0.1127 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 754 mm).

$\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. Br 18.91, N 13.24.

Gef. » 19.31, » 13.62.

Das Benzoyl-bromheptylamin wird nach Schotten-Baumann bei vorsichtigem Arbeiten unter Kühlung als weisse, feste Masse erhalten, die man zur Reinigung in Aether löst und mit Ligroin, worin sie sehr schwer löslich ist, ausfällt. Die Verbindung schmilzt rein bei 69°.

0.1616 g Sbst.: 0.1030 g AgBr. — 0.1276 g Sbst.: 5.9 ccm N (22°, 739 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CN}_2)_7 \cdot \text{Br}$. Ber. Br 26.85, N 4.7.

Gef. » 27.12, » 5.1.

Die Ausbeute an dem Bromheptylamin ist, wenn man bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure eine zu hohe Temperatur vermeidet, quantitativ; auf Benzoylphenoxyhexylamin bezogen beträgt sie etwa 50 pCt. der Theorie, sodass man aus 1 kg Dibrompentan 170—180 g bromwasserstoffsäures Bromheptylamin erhält.

II. Ringschliessungsversuche.

Einwirkung von Alkali auf Brom- und Chlor-Heptylamin.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Bromheptylaminbromhydrat Alkali, so scheidet sich ein in Wasser untersinkendes, röthliches, bromhaltiges Oel ab, welches in der Kälte einige Zeit haltbar

ist und von Aether leicht aufgenommen wird. Erwärmt man es bei Gegenwart der alkalischen Flüssigkeit, so verwandelt es sich bald unter Entfärbung in ein obenauf schwimmendes Oel, während sich ein schwacher, aber deutlicher piperidinähnlicher, basischer Geruch bemerkbar macht. Um die Bromwasserstoffabspaltung zu Ende zu führen, erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade; wenn man dann Wasserdampf durch die Flüssigkeit leitet, so erhält man zwar ein schwach basisch reagirendes Destillat, auch zeigen dessen erste Antheile einen deutlich an Piperidin erinnernden Geruch, indessen scheint es ziemlich aussichtslos zu sein, diesen flüchtigen Antheil der Reaktionsmasse in irgend einer greifbaren Menge zu fassen; bei einem mit grösseren Mengen Bromheptylamin ausgeführten Versuch lieferte das Destillat nach dem Ansäuern und Eindampfen eine winzige Menge eines öligen Rückstandes, aus welchem mit Platinchlorwasserstoffsäure zwar ein organisches Platindoppelsalz niedergeschlagen werden konnte, doch betrug dessen Menge nur etwa 0.01 g!

Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation hinterbleibt ein beim Erkalten fest werdendes Oel, welches genau wie das Polyhexamethylenimin ein wachsartiges Aussehen hat, sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether löst, bei Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung zwar in Form von weissen, voluminösen, unendlich krystallinischen Flocken gefällt wird, sich aber beim Trocknen alsbald in eine braune, wachsartige Masse verwandelt. Das Product ist leicht löslich in Säuren, zieht auch aus der Luft Kohlensäure an und konnte nicht in analysenreiner Form erhalten werden.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base in amorpher Form, ist auch in heissem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 238° unter Aufschäumen, nachdem es bei 205° angefangen hat, sich zu schwärzen.

Der Analyse des Salzes zufolge hat die Base die Zusammensetzung des Heptamethylenimins.

0.1591 g Sbst.: 0.1556 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 0.0540 g Pt. — 0.1216 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 748 mm).

[(C₆H₁₃)₇NH.HCl]₂ PtCl₄. Ber. C 26.42, H 5.03, Pt 30.66, N 4.40.

Gef. » 26.67, » 5.24, » 30.20, » 4.71.

Dass der Stickstoff darin lediglich in secundärer Bindung enthalten ist, folgt aus dem Verhalten der Base bei der erschöpfenden Methylierung. Kocht man sie in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden mit überschüssigem Alkali und Jodmethyl, dampft die Flüssigkeit ein, löst den Rückstand in wenig Wasser und versetzt mit concentrirter Alkalilösung, so scheidet sich ein beim Erkalten fest werdendes, quartäres Jodid aus, welches man zur Um-

wandlung des anhaftenden Alkalis in Carbonat längere Zeit an der Luft liegen lässt, auf Thon trocknet, dann mit Alkohol auszieht, mit Aether aus der alkoholischen Lösung fällt und zur völligen Reinigung noch einmal aus Methylalkohol-Aether umkrystallisirt. Der Analyse zufolge ist der Körper durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch zwei Methylgruppen und ein Jodatome entstanden:

0.1776 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.1256 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 749 mm).

(CH₂)₇N(CH₃)₂. J. Ber. C 40.15, H 7.44, N 5.21.

Gef. » 40.70, » 7.91, » 5.77.

Eine Jodbestimmung konnte leider nicht genau ausgeführt werden, da der Verbindung in hohem Maasse die Fähigkeit zukommt, gefälltes Jodsilber colloidal in Lösung zu halten. Selbst nach längerem Kochen war das Filtrat von Jodsilber trübe und deutlich gelb gefärbt, und es wurde stets 1¹/₂–2 pCt. Jod zu wenig gefunden. Indessen zeigen die für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werthe und ferner die weitgehende Analogie mit dem entsprechenden Hexamethylenproduct von Steindorff und Braun, dass die aus Bromheptylamin entstehende Base eine secundäre Base von der empirischen Zusammensetzung (CH₂)₆ > NH ist. Irgend ein krystallisirtes, reines, zur Molekulargewichtsbestimmung geeignetes Derivat konnte, wie bereits erwähnt, nicht erhalten werden.

Dem Bromheptylamin ganz analog verhält sich das Chlorheptylamin, bei dem aber die Umsetzung mit Alkali, wie es scheint, etwas träger verläuft.

Verhalten des Heptamethylendiamins.

Wird salzsaures Heptamethylendiamin für sich erhitzt, so wandelt es sich in eine kohlige, schwarze Masse, während ein kleiner Theil des Salzes unverändert überdestillirt. Irgend welche flüchtigen Producte basischer Natur konnten nicht isolirt werden.

Vermischt man hingegen das Salz mit der dreifachen Gewichtsmenge Natronkalk, so tritt beim Erhitzen alsbald ein ganz schwacher Geruch nach Ammoniak auf, der aber nach kurzer Zeit einem angenehmeren basischen Geruch weicht, und es destillirt eine farblose, basische Flüssigkeit über (Temperatur der Dämpfe über 200°), während der Rückstand auch beim Erhitzen bis auf schwache Rothgluth sich nur wenig schwarz färbt. Das Destillat löst sich mit nur ganz geringer Trübung in Wasser und besteht aus fast reinem Heptamethylendiamin. Macht man die Lösung alkalisch und destillirt mit Wasserdampf, so reisst das Wasser nur ganz langsam die Base mit. Die ersten Artheile des Destillats wurden mit Alkali versetzt und mit Benzolsulfochlorid geschüttelt; bei Gegenwart eines genügenden

Ueberschusses an Alkali ging die Benzolsulfoverbindung vollkommen in Lösung und konnte daraus mit Salzsäure gefällt werden. Die Analyse des aus Alkohol-Aether umkrystallisirten, bei 103—104° schmelzenden Productes zeigte, dass reines Dibenzolsulfoheptamethylen-diamin vorlag.

0.1868 g Subst.: 12.1 ccm N (29°, 755 mm).

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Ber. N 6.83. Gef. N 7.02.

Mit der Schwierigkeit der Bildung des Heptamethylenimins aus dem Heptamethylen-diamin stimmt übrigens die früher von uns hervorgehobene Thatsache, dass bei der Reduction des Pimelinsäurenitrils sich im Gegensatz zum analogen Vorgang beim Aethylen- und Trimethylen-Cyanid nur das offene Diamin und kein cyclisches Imin bildet.

660. J. v. Braun und E. Beschke: Die Aufspaltung des Pyrrolidins nach der Halogenphosphormethode.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. November 1906.)

Die Aufspaltung der cyclischen Imine durch Chlor- und Bromphosphor besitzt, abgesehen vom allgemein theoretischen Interesse, welches sie als principiell neue Reaction bietet, auch eine mehr praktische Bedeutung dort, wo das betreffende Imin ein leicht zugängliches ist; denn die halogenhaltigen Aufspaltungsproducte bilden ein bequemes und nach zahlreichen Richtungen verwendbares Material für Syntbesen. So verhält es sich mit dem Piperidin, so mit dem Tetrahydrochinolin. Weniger leicht zugänglich sind Alkylderivate des Piperidins, wie die Pipekoline und das Coniin, ferner Derivate des Indols, wie z. B. das α -Methyldihydroindol, über deren Verhalten gegen Fünffach-chlor- und -brom-Phosphor z. Th. schon berichtet worden ist, z. Th. in demnächst erscheinenden Publicationen berichtet werden soll. Noch weniger leicht zugänglich von cyclischen Iminen ist das niedere Ringhomologe des Piperidins, das Pyrrolidin; wenn auch die Darstellung dieser Base heute noch eine so umständliche ist, dass eine Verwerthung der bei ihrer Aufspaltung zu erzielenden Resultate nach synthetischen Richtungen kaum erwartet werden kann, so hielten wir es doch für wichtig, im Anschluss an das sechsgliedrige Piperidin das Verhalten dieses einfachsten fünfgliedrigen Ringsystems bei der Aufspaltung zu studiren, und haben uns daher der Mühe unterzogen, eine grössere Quantität Pyrrolidin zu bereiten. Wir fanden dann — unseren Erwartungen gemäss —, dass das Benzoylpiperrolidin