

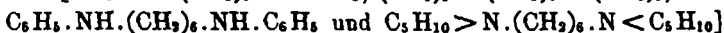
## 462. S. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine.

(IV. Mitteilung: Konstitution des Hexamethylen-imins und die Einwirkung von 1.6-Dijod-hexan auf Basen.)

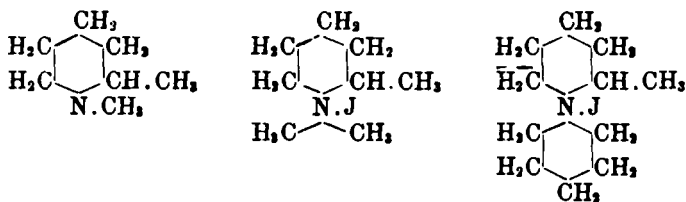
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Nachdem ich vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit A. Steindorff gezeigt hatte, daß das  $\xi$ -Chlor- (resp.  $\xi$ -Brom-)hexylamin,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ , beim Ringschluß neben höhermolekularen Produkten eine sekundäre Base  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{:NH}$  bildet, die wir als das zu erwartende siebengliedrige Hexamethylenimin ansprachen<sup>1)</sup>, lag es nahe zu untersuchen, wie sich 1.6-Dihalogenderivate des Hexans primären und sekundären Basen gegenüber verhalten: ob sie hierbei wenigstens teilweise, wie man wohl erwarten durfte, Ringkörper mit sieben Gliedern liefern, oder ob sie in anderer Weise reagieren. Ich bin erst in letzter Zeit dazu gekommen, diese Versuche genau durchzuführen, und kam dabei zu einem nicht vorauszusehenden Resultat: Ich fand nämlich, daß sowohl Methylamin, als auch Anilin, Dimethylamin und Piperidin mit 1.6-Dijodhexan, welches mit ihnen sehr leicht reagiert, auch nicht spurenweise Derivate des Hexamethylenimins bilden; der größere Teil von ihnen wird so verändert, daß Derivate des 1.6-Diaminohexans:



und auch noch höher molekulare Verbindungen entstehen; daneben reagieren sie mit dem Dijodhexan zwar monomolekular, liefern aber dabei unter Ringverengung Derivate des  $\alpha$ -Pipicolins:



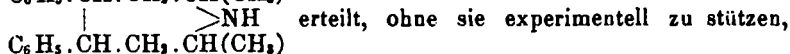
Meine frühere Auffassung der Konstitution des Hexamethylenimins wird natürlich durch dieses Resultat wesentlich gestützt: denn wenn die gebromte Base  $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  nicht imstande wäre, die Kette zu einem Siebenring zu schließen, so müßte sie analog den eben angeführten Fällen das  $\alpha$ -Pipicolin-Ringsystem bilden, was aber, wie seinerzeit genau bewiesen wurde, nicht der Fall ist. — Trotz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1083 [1905].

diesem indirekten Beweis schien es mir wichtig, für die Konstitution meines Hexamethylenimins auch einen direkten Beweis zu erbringen, besonders da in Bezug auf seine siebengliedrige Struktur von anderer Seite in den letzten Jahren Zweifel geäußert worden sind: so fassen es Blaise und Houillon<sup>1)</sup> ohne zwingende experimentelle Gründe als ein äthylirtes Pyrrolidin auf, während sie als wahres Ringhomologes des Piperidins diejenige isomere Verbindung ansehen, welche Wallach vorher schon<sup>2)</sup> unter den Reduktionsprodukten des Cyclohexanonisoxims aufgefunden hatte. Diese letztere Auffassung, die z. B. auch Bargellini<sup>3)</sup> teilt, ist um so merkwürdiger, als Wallach selbst im Jahre 1905 bei einer durch meine Synthese des Hexamethylenimins veranlaßten Neuuntersuchung seiner Base feststellen konnte<sup>4)</sup>, daß sie gar nicht sekundärer, sondern primärer Natur ist und im wesentlichen aus Hexahydro-anilin besteht.

Daß nun das Umwandlungsprodukt des Bromhexylamins in der Tat einen Siebenring enthält, ließ sich jetzt mit Sicherheit zeigen, und zwar dadurch, daß es gelang, die darin enthaltene Hexamethylenkette herauszuschälen und in Form des wohlbekannten 1.6-Diphenoxyhexans,  $C_6H_5O.(CH_2)_6.OC_6H_5$ , zu fassen, ein Abbau, der sich durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Benzoylhexamethylenimin durchführen ließ und an der Verknüpfung der Atome in der Base keinen Zweifel mehr läßt.

Das Hexamethylenimin entsteht aus Bromhexylamin neben komplizierteren Umwandlungsprodukten nur in geringer Menge. Es ist nun interessant, daß, während die Substitution am Stickstoff die Siebenringbildung so erschwert, daß sich dieser Ring gar nicht mehr bildet, eine Alkylierung des zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatoms sie erleichtert: denn das  $\alpha$ -Methyl-hexamethylenimin, welches jüngst von Gabriel<sup>5)</sup> in eleganter Weise synthetisiert worden ist, bildet sich aus dem Amidoketon,  $CH_3.CO.(CH_2)_5.NH_2$ , durch Reduktion (also offenbar durch Anhydrierung der zugehörigen Oxybase) in sehr guter Ausbeute. Daraus darf man vielleicht den Schluß ziehen, daß auch das von Bargellini (loc. cit.) erhaltene Imin, dem er die Konstitution



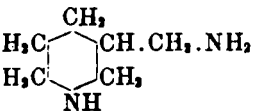
erteilt, ohne sie experimentell zu stützen, in der Tat ein Derivat des Hexamethylenimins ist. Auf der anderen Seite scheint mir eine gewisse Analogie zu der Bildung von  $\alpha$ -Pipercolinderivaten aus Dijodhexan und Aminen in der vor längerer Zeit

<sup>1)</sup> Compt. rend. **142**, 1541 [1906].      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **324**, 292 [1902].

<sup>3)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei [5] **16**, II, 344 [1907].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **343**, 45 [1905].      <sup>5)</sup> Diese Berichte **42**, 1259 [1909].

schon von Gabriel und Weiner<sup>1)</sup> untersuchten extramolekularen Veränderung des  $\gamma$ -Brompropylamins,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ , vorzuliegen: neben dem Produkt der intramolekularen Alkylierung (dem Trimethylenimin) entsteht nämlich aus der gebromten Base ein bimeres Produkt  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ , das aber mit dem (auf anderem Wege<sup>2)</sup> erhaltenen) *Bis*-Trimethylenimin,  $\text{NH} \left\langle \begin{matrix} (\text{CH}_2)_3 \\ (\text{CH}_2)_3 \end{matrix} \right\rangle \text{NH}$ , nicht identisch ist, sondern mindestens ein primäres Stickstoff-Atom enthält; ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß hier primär die achtgliedrige Kohlenstoff-Stickstoff-Kette  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$  entsteht und sich dann aus ihr an Stelle

des Achtrings der Sechsring  bildet.

#### Aufspaltung des Hexamethylen-imins.

Zur Darstellung des Hexamethylenimins wurde der früher benutzte, etwas langwierige Weg eingeschlagen, der sich leider nicht vereinfachen läßt:

1.5-Dibrompentan (600g) wurde in Bromphenoxyptan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Phenoxycapronsaurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}$  und Phenoxyhexylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ , übergeführt, das salzsaure Salz der Base wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt (im ganzen wurden 200 g ganz reinen Chlorhydrats erhalten) und zur Abspaltung des Phenylrestes in Portionen von je 10 g mit je 40 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr 10 Stunden auf 70° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern des Phenols wurde eingedampft, das bromwasserstoffsäure  $\zeta$ -Bromhexylamin in Wasser gelöst und mit überschüssigem Alkali versetzt. Bei der nun folgenden Umwandlung der gebromten Base passierte mir ein — bis zum gewissen Grade entschuldbares — Mißgeschick, durch welches leider ein beträchtlicher Teil des Hexamethylenimins verloren ging. Die Wirkung von Alkali auf das Bromhexylamin, die bei kleinen Portionen unter Erwärmung aber nicht allzu heftig verläuft, setzt bei einer Menge, wie sie hier in Arbeit genommen wurde, zuerst zwar auch mit einer nur leichten Erwärmung ein, plötzlich aber steigt die Temperatur, und die Reaktion nimmt auf einmal einen so heftigen Charakter an, daß trotz aufgesetzten Kühlers Ströme von Wasserdämpfen aus dem Kolben entweichen, die natürlich nicht geringe Mengen des leicht flüchtigen Hexamethylenimins mit sich führen. Da es ungewiß war, wie viel Material zur Konstitutionsaufklärung der Base nötig sein würde, habe ich unter diesen Umständen vorgezogen, auf die Bestimmung einiger ihrer physikalischen Konstanten, die bei dieser Gelegenheit ausgeführt werden sollte, einstweilen zu verzichten und das gesamte Imin in die Benzoylverbindung zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2669 [1888].

<sup>2)</sup> Howard und Marckwald, diese Berichte 32, 2038 [1899].

verwandeln. Die Base wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen, in Salzsäure aufgefangen, die Lösung eingedampft und nachdem an einer Probe mit Hilfe des Platinsalzes die Identität mit dem Hexamethylenimin festgestellt worden war, in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die Benzoylverbindung scheidet sich dabei als dickes, schwach gelb gefärbtes Öl ab, welches nach dem Aufnehmen mit Äther, Trocknen mit Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers auch bei andauernder Abkühlung nicht erstarrt. Destilliert man im Vakuum, so geht unter 19 mm Druck die Hauptmenge bei 206—210° über; dann steigt die Temperatur, und es destilliert innerhalb der nächsten 60° ein kleiner Rest als ebenfalls dickes Öl.

Die Hauptfraktion, deren Siedepunkt sich bei nochmaligem Destillieren auf 206—208° (19 mm) einstellt, besitzt die Zusammensetzung des Benzoyl-hexamethylenimins:

0.1998 g Sbst.: 0.5604 g CO<sub>2</sub>, 0.1562 g H<sub>2</sub>O. — 0.2537 g Sbst.: 16.8 ccm N (27°, 744 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N < C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 76.84, H 8.37, N 6.89.  
Gef. » 76.50, » 8.68, » 7.11.

Daß ihr das Hexamethylenimin wirklich zugrunde liegt, wurde in einem kleinen Versuch besonders bewiesen, indem 1 g mit Salzsäure im Rohr verseift und nach dem Entfernen der Benzoesäure das früher isolierte Produkt der erschöpfenden Methylierung des Hexamethylenimins (Schmp. 215°) dargestellt wurde.

Was die höhere Fraktion darstellt, läßt sich im Augenblick mit Sicherheit nicht sagen: sie besitzt einen etwas geringeren Kohlenstoff- und einen etwas höheren Wasserstoffgehalt als das Benzoylhexamethylenimin und stellt möglicherweise das letztere vor, verunreinigt mit kleinen Mengen einer benzoylierten offenen Oxybase, die sich nebenher bei der Benzoylierung des Hexamethylenimins bilden könnte.

Im Gegensatz zum isomeren Benzoyl- $\alpha$ -pipercolin erstarrt auch das einheitlich siedende Benzoylhexamethylenimin beim Stehen nicht. Wenn man es mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) mischt und schwach erwärmt, so findet ohne nennenswerte Chlorwasserstoff-Entwicklung eine Verflüssigung statt. Destilliert man die gelbe Flüssigkeit, so geht erst Phosphoroxychlorid über, dann steigt die Temperatur, und bei 180—210° verflüchtigt sich unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes Benzonnitril und ein chlorhaltiges Öl. Das Destillat wird in der üblichen Weise mit Eiswasser versetzt, das nicht in Lösung gehende Öl in Äther aufgenommen, der Äther verjagt und der Rückstand in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Phenolnatrium 10 Stunden gekocht. Leitet man dann Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich erst der Alkohol, dann geht reines Benzonnitril über und man erhält im Rückstand ein bräunliches chlorfreies Öl, das beim Erkalten schnell fest wird. Die Verbindung, die in heißem Alkohol

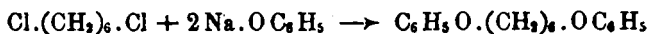
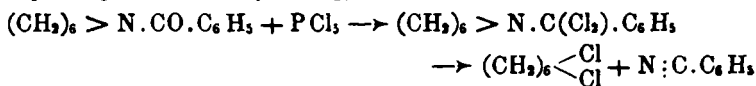
leicht, in kaltem sehr schwer löslich ist, scheidet sich aus Alkohol in den schönen, glänzenden Blättchen des 1.6-Diphenoxy-hexans ab, schmilzt genau wie dieses bei 82.5° und zeigt auch beim Vermischen mit einer Probe ganz reinen Diphenoxyhexans keine Veränderung des Schmelzpunkts.

0.1642 g Sbst.: 0.4830 g CO<sub>2</sub>, 0.1257 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 80.00, H 8.14.

Gef. > 80.22, > 8.50.

Aus 12 g Benzoylhexamethylenimin erhält man fast 10 g der Diphenoxyverbindung, was einer Ausbeute von 65 % entspricht. Die Aufspaltung und Phenoxylierung, die durch die Gleichungen



wiedergegeben werden, finden also beim Hexamethylenimin annähernd im selben Umfang wie beim Pyrrolidin<sup>1)</sup> und Piperidin<sup>2)</sup> statt.

#### 1.6-Dijod-hexan und Methylamin.

Wenn man Dijodhexan, welches nach dem früher<sup>3)</sup> angegebenen Verfahren dargestellt wurde, mit wäßrigem Methylamin (4 Mol) zusammenbringt, und nachdem man zur Erhöhung der Löslichkeit des Jodids etwas Alkohol zugesetzt hat, umschüttelt, so setzt eine geringe Erwärmung ein, und das Jodid verschwindet allmählich; man läßt zur Vervollständigung der Umsetzung etwa zwei Tage unter Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, säuert an und dampft zur Entfernung des Alkohols ein. Der Rückstand besteht aus den Salzen verschiedener Basen, die man durch Alkali in Freiheit setzt, ausäthert und trocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur beobachtet man bei der Destillation des flüssigen, stark basisch riechenden Rückstandes Folgendes:

A) Man erhält als sehr geringe Fraktion eine Base, die mit dem noch vorhandenen Rest des Äthers bis 110° übergeht und die neben überschüssigem Methylamin auch im abdestillierten Äther enthalten ist.

B) Bei weiterem Erhitzen der zurückbleibenden Flüssigkeit steigt die Temperatur schnell auf 150°, so daß man die Destillation im luftverdünnten Raume fortsetzen kann. Es destilliert dann unter 9 mm Druck bei 85–90° eine zweite Fraktion, die wie die erste wasserhell und dünnflüssig ist.

C) Dann steigt die Temperatur wieder schnell auf etwa 150°, und von da ab geht ununterbrochen unter allmählicher Temperatursteigerung ohne An-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 89, 4119 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2915 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 4541 [1909].

zeichen einer Zersetzung ein gleichfalls fast farbloses, aber immer dickflüssiger werdendes Öl über, ohne daß sich eine obere Temperaturgrenze erreichen läßt. Als bei 330° (9 mm) die Destillation unterbrochen wurde, betrug der Rückstand im Destillierkolben fast so viel, wie das von 150° ab übergegangene Destillat.

Die unter B) erwähnte Base, deren Menge ca. 13 % des Jodids entspricht (aus 50 g Dijodhexan 3 g Base), erweist sich als reines *symm.*-Dimethyl-hexamethylen-diamin.

0.1989 g Sbst.: 0.4883 g CO<sub>2</sub>, 0.2515 g H<sub>2</sub>O. — 0.1173 g Sbst.: 20.7 ccm N (20°, 745 mm).

CH<sub>2</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.NH.CH<sub>2</sub>. Ber. C 66.66, H 13.90, N 19.45.  
Gef. » 66.95, » 14.05, » 19.80.

Sie besitzt einen stark basischen Geruch, ist in Wasser leicht löslich, und bildet eine in Alkali unlösliche Dibenzolsulfoverbindung, die aus Alkohol, von dem sie auch in der Wärme schwer aufgenommen wird, als feines, weißes Krystallpulver vom Schmp. 182° erhalten wird.

0.1918 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 739 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>.N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. N 6.6. Gef. N 6.7.

Das Pikrat, welches sich aus Äther ölig abscheidet, wird schnell fest und kann aus Alkohol gut krystallisiert erhalten werden. Es schmilzt bei 137°.

Fraktion A wird samt dem abdestillierten Äther zur Isolierung der darin enthaltenen basischen Verbindungen mit Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid behandelt. Treibt man Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so bleibt im Rückstand reines Methyl-benzamid, CH<sub>2</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Schmp. 78°), während sich eine Base verflüchtigt, die beim Eindampfen mit Salzsäure in nur sehr geringer Menge (1.5 g aus 50 g Dijodhexan, d. h. entsprechend ca. 10 % des Jodids) ein sehr leicht lösliches, salzsaures Salz hinterläßt. Behandelt man dieses in methylalkoholischer Lösung in der gewöhnlichen Weise abwechselnd mit Alkali und Jodmethyl, dampft ein, setzt Wasser und konzentrierte Kalilauge zu, so erhält man ein in kaltem Alkohol nicht leicht lösliches, quaternäres Ammoniumjodid, das zwar die Zusammensetzung des erwarteten Dimethyl-hexamethyleniminiumjodids besitzt,

0.1929 g Sbst.: 0.2677 g CO<sub>2</sub>, 0.1265 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Sbst.: 0.1420 g AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.J. Ber. C 37.64, H 7.06, J 49.80,  
Gef. » 37.84, » 7.28, » 49.91,

aber nicht bei 214°, wie dieses, sondern erst bei 255° (bei sehr langsamem Anwärmen) schmilzt. Genau so verhielt sich ein aus ganz reinem  $\alpha$ -Pipicolin dargestelltes Jodmethylat. Beide Jodide lieferten

ferner nach der Umsetzung mit Chlorsilber Platindoppelsalze, welche in ganz identischer Weise, aber ein klein wenig abweichend von der Angabe Ladenburgs<sup>1)</sup> sich bei 217° schwärzten (nach Ladenburg beginnt die Schwärzung des Platinsalzes aus Dimethyl- $\alpha$ -pipercoliniumchlorid bei 214°) und sich bei 222° unter Aufschäumen zersetzten, während das Platinsalz aus Dimethyl-hexamethyleniminiumchlorid sich bei 245° schwärzt und bis 255° geschmolzen ist. Man kann also mit Bestimmtheit sagen, daß in Fraktion A nicht Hexamethylenimin, sondern  $\alpha$ -Pipercolin enthalten ist.

Was endlich Fraktion C anlangt, die an Quantität A und B weit übertrifft und ca. 70 % des Dijodhexans entspricht, so scheint sie ein Gemenge von Verbindungen darzustellen, die dadurch zustande kommen, daß mehr als 1 Mol. Dijodhexan mit mehr als 1 Mol. Methylamin reagiert, und die wohl nach dem Schema



aufgebaut sind. In der Tat liegt ihre Zusammensetzung zwischen der für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{CH}_3$  und  $(\text{NH} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$  berechneten.

0.1669 g Sbst.: 0.4386 g  $\text{CO}_2$ , 0.2000 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1550 g Sbst.: 20 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{13} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ . Ber. C 74.83, H 13.27, N 12.39.

Gef. » 71.67, » 13.4, » 14.53.

$(\text{CH}_2 \cdot \text{NH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ . Ber. » 66.66, » 13.89, » 19.44.

Einzelne Glieder aus diesem Gemenge, sei es in Form von Salzen, sei es durch Benzoylierung, Nitrosierung oder Benzolsulfonierung herauszuarbeiten, erwies sich als ganz unmöglich.

#### 1.6-Dijod-hexan und Anilin

reagieren in der Kälte nur sehr langsam, sehr schnell aber in der Wärme. Man erwärmt die Komponenten (1 Mol. Jodid und 3—4 Mol. Anilin) am besten bei Gegenwart von etwas Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade, macht alkalisch und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Es verflüchtigt sich außer dem Alkohol eine Base, die sich als ganz reines Anilin erweist und auch nicht spurenweise als Beimengung eine tertiäre Base (Phenyl-hexamethylenimin oder Phenyl- $\alpha$ -pipercolin) enthält. Im Rückstand bleibt eine zähe, ölige Masse, die beim Behandeln mit verdünnter Säure in der Kälte nur zum Teil in Lösung geht.

Der in kalter, verdünnter Säure unlösliche Teil stellt eine außerordentlich zähe, klebrige, halogenfreie Masse dar, löst sich in konzentrierten Säuren in der Kälte und auch in verdünnten beim Erhitzen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 292 [1898].

fällt aber beim Verdünnen resp. beim Erkalten wieder vollständig aus, ist weder destillierbar, noch läßt er sich beim Abkühlen zum Erstarren bringen. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es hier mit einem Gemenge ähnlich kettenförmig aus mehreren Molekülen Dijodhexan und Anilin gebauter Verbindungen zu tun, wie sie in Fraktion C des Einwirkungsprodukts von Methylamin auf das Jodid enthalten sein dürften.

Der in kalten verdünnten Säuren lösliche Teil wird durch Alkali in fester Form ausgefällt, ist leicht löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und wird durch Fällen der Ätherlösung mit Ligroin schneeweiß vom Schmp. 74° erhalten. Die Verbindung, die sich — einerlei, ob man 4 oder 5 Moleküle Anilin auf Dijodhexan einwirken läßt — in einer etwa der Hälfte des Jodids entsprechenden Menge bildet, erweist sich als *symm.*-Diphenyl-hexamethyldiamin.

0.1578 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_6H_5.NH.(CH_2)_6.NH.C_6H_5$ . Ber. N 10.45. Gef. N 10.3.

Sie liefert ein in Alkohol und auch in alkoholhaltigem Äther leicht lösliches Pikrat, das nach dem Reinigen bei 179° schmilzt,

0.1603 g Sbst.: 21.9 ccm N (23°, 752 mm).

Ber. N 15.42. Gef. N 15.2,

eine in kaltem Alkohol schwer lösliche Benzoylverbindung vom Schmp. 163°,

0.1804 g Sbst.: 0.5311 g  $CO_2$ , 0.1155 g  $H_2O$ .

$C_6H_5.CO.N(C_6H_5).(CH_2)_6.N(C_6H_5).CO.C_6H_5$ . Ber. C 80.67, H 6.72.

Gef. » 80.30, » 7.08.

und eine erst ölige, aber aus der ätherischen Lösung mit Ligroin in fester Form fällbare hellgelbe Nitrosoverbindung, die bei 69° schmilzt.

0.1210 g Sbst.: 18.4 ccm N (18.5°, 749 mm).

$C_6H_5.N(NO).(CH_2)_6.N(NO).C_6H_5$ . Ber. N 17.18. Gef. N 17.22.

Das vom Methylamin abweichende Verhalten des Anilins gegenüber dem Dijodhexan, nämlich das Fehlen eines tertiären, monomolekularen Kondensationsproduktes, ist auf den ersten Blick befremdend; es findet seine Erklärung darin, daß der Ringschluß der Pipecolinkette auf Schwierigkeiten stößt, wenn der Stickstoff aromatisch substituiert ist. Beim Behandeln von 1.5-Dibromhexan mit Anilin ist es mir unter den scheinbar komplizierten Produkten der Reaktion nicht gelungen, *N*-Phenylpipecolin mit Sicherheit nachzuweisen, während bekanntlich 1.5-Dibrompentan und auch 1.4-Dibrompentan mit Anilin quantitativ in *N*-Phenyl-piperidin<sup>1)</sup> resp. *N*-Phenyl- $\alpha$ -methyl-pyrrolidin<sup>2)</sup> übergehen. Ich will auf diese Verhältnisse bei einer späteren Ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3210 [1904].

<sup>2)</sup> Scholtz und Frimnholt, diese Berichte 32, 848 [1899].



legenheit zugleich mit der Schilderung einer neuen Darstellungsmethode für das bisher schwer zugängliche 1.5-Dibromhexan näher eingehen.

### 1.6-Dijodhexan und Dimethylamin

reagieren mit einander ungefähr genau so energisch, wie Dijodhexan und Methylamin. Die nach dem Verschwinden des Jodids mit Jodwasserstoffsäure angesäuerte und zur Vertreibung des ursprünglich in geringer Menge zugesetzten Alkohols eingedampfte Reaktionsmasse scheidet auf Zusatz von Alkali eine flüssige Base ab, zu der sich bei weiterem Alkalizusatz eine feste quaternäre Ammoniumverbindung gesellt. Die Base wird mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Destillat mit Alkali ausgesalzen, mit Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Sie siedet unter 20 mm Druck völlig konstant bei 103° und erweist sich als Tetramethyl-hexamethylendiamin.

0.1523 g Sbst.: 0.3919 g CO<sub>2</sub>, 0.1966 g H<sub>2</sub>O. — 0.1160 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 759 mm).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 69.76, H 13.95, N 16.3.

Gef. » 70.15, » 14.35, » 16.0.

Das Pikrat ist auch in heißem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 162°, nachdem es sich kurz vorher schon dunkel gefärbt hat.

0.1130 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 757 mm).

Ber. N 17.7. Gef. N 17.5.

Das Jodmethylat bildet sich unter starker Erwärmung, ist auch in heißem Alkohol äußerst schwer löslich und schmilzt bis 270° nicht.

0.1537 g Sbst.: 0.1584 g AgJ.

J.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.J. Ber. J 55.7. Gef. J 55.7.

Das neben dem Diamin entstehende quaternäre Produkt ist in kaltem Alkohol nicht leicht löslich und erweist sich, wie nach den Versuchen mit Methylamin zu erwarten war, nicht als Dimethyl-hexamethyleniminium-, sondern als Dimethyl- $\alpha$ -pipercoliniumjodid, mit dem es auch ein identisches Platinsalz lieferte.

### 1.6-Dijodhexan und Piperidin

werden zweckmäßig in alkoholischer Lösung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad umgesetzt. Dann wird, wie beim Dimethylamin, mit Jodwasserstoffsäure angesäuert, eingedampft und Alkali so lange zugesetzt, bis zu der sich zuerst abscheidenden flüssigen Base feste quaternäre Verbindung sich zu gesellen beginnt, ein Punkt, der sich ziemlich genau festhalten läßt.

Die abgeschiedene basische Flüssigkeit liefert beim Fraktionieren erst etwas Piperidin, dann destilliert bei 198° (16 mm) in einer Menge,

die etwas mehr als der Hälfte des Dijodhexans entspricht, Dipiperidyl-hexamethylen-diamin als farblose, basisch riechende Flüssigkeit über.

0.2189 g Stbst.: 0.6079 g CO<sub>2</sub>, 0.2578 g H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Stbst.: 17.4 ccm N (18.5°, 758 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> > N · (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> · N < C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 76.19, H 12.7, N 11.11.  
Gef. „ 75.74, „ 13.09, „ 11.12.

Das Pikrat ist in Alkohol fast unlöslich, schwärzt sich bei 195° und ist bei 208° ganz geschmolzen.

0.1762 g Stbst.: 24.4 ccm N (19°, 766 mm).  
Ber. N 15.77. Gef. N 15.90.

Das Platinsalz ist in heißem Wasser unlöslich und schmilzt bei 230°.

Das unter energischer Reaktion entstehende Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol, worin es sich auch in der Hitze schwer löst, in glänzenden Blättchen vom Schmp. 240°.

0.1822 g Stbst.: 0.1600 g AgJ.

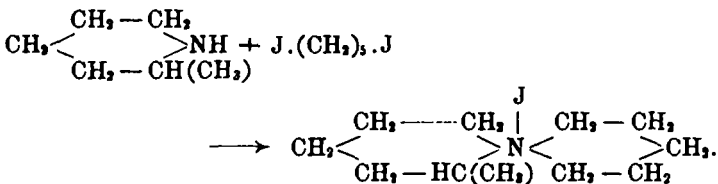
C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> > N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> · (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> · N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> < C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. Ber. J 47.39. Gef. J 47.45.  
J J

Die neben dem Diamin entstehende quaternäre Verbindung wird durch weiteren Zusatz von Alkali fast quantitativ abgeschieden und von anhaftenden kleinen Mengen Piperidin durch Verrühren mit Äther und Abpressen auf Ton befreit. Sie ist in Alkohol spielend leicht löslich und wird daraus durch Äther in schneeweißer Form gefällt. Bei sehr langsamem Erwärmen färbt sie sich bei 258° und schmilzt unter Aufschäumen bei 263°. In ihrer Zusammensetzung entspricht sie der erwarteten Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)J.

0.1986 g Stbst.: 0.1576 g AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)J. Ber. J 43.05. Gef. J 42.84.

Daß aber der quaternäre Stickstoff darin neben dem Piperidinring nicht den Hexamethylenimin-, sondern den α-Pipecolinring gebunden enthält, ergibt sich daraus, daß ganz dasselbe Produkt entsteht, wenn man α-Pipecolin auf 1.5-Dijodpenta einwirken läßt:



Man verfährt dabei am besten so, daß man die Komponenten unter Zusatz von Äther erst in der Kälte einen Tag stehen läßt, dann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, den Äther abdestilliert, nach Zusatz von Alkal

das unverbrauchte Jodid und die unverbrauchte Base mit Wasserdampf abtreibt und aus dem Rückstand das quaternäre Jodid durch Zusatz von mehr Alkali aussalzt. Beide Jodide liefern nach der Überführung in die Chloride ein identisches Platinsalz. Dies ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Eindunsten der Lösung in roten Nadeln ab, die sich etwas unterhalb von 230° schwärzen und bei 231° unter Aufschäumen zersetzen.

0.1178 g Sbst.: 0.0310 g Pt.

$[C_6H_{13}N(C_2H_5)Cl]_2PtCl_4$ . Ber. Pt 26.2. Gef. Pt 26.3.

Die vorstehenden Beobachtungen zeigen, daß das 1.6-Dijodhexan Basen gegenüber sich komplizierter verhält, als seine niederen Homologen; denn die 1.3-Trimethylen-, 1.4-Tetramethylen- und 1.5-Pentamethylen-dihalogenverbindungen liefern mit Basen nur Derivate des Trimethylenimins, Pyrrolidins und Piperidins und ferner des Tri-, Tetra- und Pentamethylenamins<sup>1)</sup>, und bloß das Äthylenbromid zeigt ein komplizierteres Verhalten, indem es mit primären Aminen außer Äthylen-diamin- und Piperazinderivaten auch höhermolekulare Basen liefert, die an das aus Dijodhexan und Methylamin entstehende, in weiten Grenzen siedende Gemisch außerordentlich erinnern<sup>2)</sup>. Das Verhalten des Dijodhexans gegen Basen ist auch komplizierter als dem Malonester gegenüber, denn aus letzterem entsteht nach Haworth und Perkin<sup>3)</sup> mit 1.6-Dibromhexan ohne Veränderung der Hexamethylenkette ein Siebenringderivat — allerdings nur in geringer Ausbeute.

Ferner mahnen die vorstehenden Beobachtungen zu einer großen Vorsicht bei der Interpretation der Struktur von Ringkörpern, auch dann, wenn diesen scheinbar sehr durchsichtige Bildungsweisen zugrunde liegen; das ist z. B., um aus der neueren Zeit zwei Beispiele anzuführen, der Fall bei den Ringbasen, die Wallach<sup>4)</sup> aus den Alkylderivaten des Cyclohexanon-isoxims und aus Suberon-isoxim gewonnen hat und deren sieben- resp. achtgliedrige Ringstruktur, so lange sie nicht direkt bewiesen ist, etwas zweifelhaft erscheinen muß — namentlich wenn man die Konstitution des aus Cyclohexanon-isoxim entstehenden Körpers berücksichtigt<sup>5)</sup> —, und ebenso ist dies der Fall bei dem kürzlich von Franke und Hankam<sup>6)</sup> aus 1.10-Di-

<sup>1)</sup> Vergl. Wallach-Festschrift S. 375 und diese Berichte 41, 2156 [1908], ferner Scholtz, diese Berichte 82, 2251 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. Hofmann, Chem. Zentralbl. 1862, 487.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 65, 599.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 824, 281 [1902]. <sup>5)</sup> Vergl. S. 2854.

<sup>6)</sup> Monatsh. f. Chem. 81, 177 [1910].

bromdecan und Malonsäureester erhaltenen Produkt, gegen dessen elfgliedrige Struktur die beiden Forscher zwar gewisse Bedenken geltend machen, welches sie aber doch im Grunde offenbar als Hendekamethylenderivat ansehen, da sie es in dieser Weise bezeichnen.

**458. J. v. Braun: Über einige Derivate des Pentamethylen-diamins und eine neue, bequeme Synthese von  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidin aus Piperidin.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor mehreren Jahren fand ich, daß das Chlorphosphor-Aufspaltungsprodukt des Tetrahydrochinolins — das  $\alpha$ - $\gamma$ -Chlorpropyl-benzanilid,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sehr leicht, nämlich beim Überdestillieren im Vakuum die Elemente des Chlorwasserstoffs abgibt, unter Bildung der Allylverbindung  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und daß aus dieser durch Anlagerung von Salzsäure in umgekehrter Richtung, Verseifung des Chloramids,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und intramolekulare Alkylierung der gechlorten Base  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\alpha$ -Methyl-dihydroindol erhalten werden kann<sup>1)</sup>. Eine ähnliche Verengung des Piperidinringes unter Bildung des auf anderen Wegen ungemein schwer zugänglichen  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidins habe ich in der darauffolgenden Zeit verschiedentlich angestrebt, leider aber ohne den geringsten Erfolg: Im Vakuum läßt sich das Piperidin-Aufspaltungsprodukt, das  $\epsilon$ -Chloramyl-benzamid,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , fast ohne Zersetzung destillieren; unter gewöhnlichem Druck dagegen wird es bei höherer Temperatur tiefgreifend verändert, ohne in einheitlicher Weise Chlorwasserstoff abzuspalten; mit wäßrigem Alkali bleibt es beim Kochen unverändert, mit alkoholischem liefert es die Ätherverbindungen  $\text{RO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>2)</sup>; endlich erfolgt auch mit Chinolin, Pyridin und anderen tertiären Basen bei kurzem Erhitzen so gut wie keine Veränderung, bei längerem unter Rotfärbung eine mehr oder weniger umfangreiche Verharzung, ohne daß Chlorwasserstoff aus der Amylkette sich glatt herausnehmen läßt.

Ich habe neuerdings wieder diese Versuche der Ringverengung des Piperidins aufgenommen, und zwar bin ich diesmal von der Tatsache ausgegangen, daß Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ , beim Destillieren in Trimethylamin, Wasser und Amylen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 4723 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1834 [1909].