

Für 11 Mol. berechnen sich 692 ccm (0°, 760 mm). Möglicher Ablesungsfehler nicht über 10 ccm. Ergebnis: es wurden 11.30 Mol. Wasserstoff verbraucht.

Mittelwert aus a) bis c): 11.09 Mol. Wasserstoff.

Perhydro-carotin: Das Rohprodukt ist, wie erwähnt, von paraffin-ähnlicher Konsistenz, meistens noch etwas klebrig. Es schmilzt in diesem Zustande gegen 40°. Bringt man etwas davon am Ende eines Platindrahtes vorsichtig in die Flamme, so läuft das geschmolzene Tröpfchen den Draht entlang; erst beim stärkeren Erhitzen verbrennt es sofort mit kaum rußender Flamme. Die Substanz ist spielend löslich in Cyclohexan (sehr viel besser als Carotin), leicht in Benzol und Äther, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol.

Im Vakuum zur Konstanz gebracht, zeigte sie folgende Zusammensetzung: 0.0928 g Sbst.: 0.2906 g CO₂, 0.1183 g H₂O. — 0.1432 g Sbst. (andere Darstellung): 0.4487 g CO₂, 0.1803 g H₂O.

C₄₀H₇₈. Ber. C 85.93, H 14.07. Gef. C 85.40, 85.46, H 14.26, 14.09.

Gegen Halogen ist das Produkt gesättigt. Die für Carotinoide typische Blaufärbung mit Schwefelsäure bleibt aus.

Beim längeren Stehen in der Kälte schied eine konz. ätherische Lösung in einigen Tagen farblose Nadeln ab, die bei 65° schmolzen (korr.). Rascher gelangt man zum krystallisierten Körper durch Fällen einer kalten Lösung in Äther mit absol. Alkohol. Man sieht dann bei mäßiger Vergrößerung farblose Nadeln, die in der Regel nicht zu Büscheln gruppiert sind, sondern gleichmäßig das Gesichtsfeld erfüllen.

90. Adolf Müller: Oxydation des *N*-Benzoyl-hexamethylenimins.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Vor kurzem konnte ich in Gemeinschaft mit A. Sauerwald eine neue Synthese und Reindarstellung des Hexamethylenimins, [CH₂]₆>NH, angeben¹⁾. Durch Einwirkung von *p*-Toluol-sulfamid, CH₃.C₆H₄.SO₂.NH₂, auf 1.6-Dibrom-*n*-hexan, Br.[CH₂]₆.Br, bildet sich *N-p*-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin, [CH₂]₆>N.SO₂.C₆H₄.CH₃, aus welchem durch Erhitzen mit konz. Salzsäure das Chlorhydrat der Base gewonnen wird. Nachdem der Beweis erbracht worden war²⁾, daß letztere von α -Pipicolin verschieden ist, wurde mittels der Braunschen Halogenphosphor-Methode das *N*-Benzoylderivat der Base in 1.6-Dichlor-*n*-hexan (identifiziert durch das Phenoxyderivat) übergeführt und so ihre Konstitution als Hexamethylenimin erkannt. Trotz dieser Argumente, die wohl allein als hinreichend bezeichnet werden dürfen, schien es mir erwünscht, noch einen weiteren Beweis für die Konstitution der als Hexamethylenimin angesprochenen Base zu erbringen. Denn, wie in der auf S. 570 folgenden Abhandlung gezeigt wird, führt die Einwirkung von 1.6-Dijod-*n*-hexan auf Amine nicht, wie bisher angenommen³⁾, unter Ringverengung zu Derivaten des α -Pipicolins, sondern zu Abköm-

¹⁾ Monatsh. Chem. **48**, 727 [1927].

²⁾ Monatsh. Chem. **48**, 521 [1927].

³⁾ v. Braun, B. **43**, 2853 [1910].

lingen des Hexamethylenimins. Um dies zu beweisen, mußte die Konstitution der Vergleichspräparate so sicher wie möglich festgestellt sein.

Bekanntlich geben die *N*-Benzoylderivate des Piperidins⁴⁾ und α -Pipicolins⁵⁾ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat δ -[Benzoyl-amino]-*n*-valeriansäure, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.COOH$, bzw. δ -[Benzoyl-amino]-*n*-capronsäure (δ -[Benzoyl-amino]- δ -methyl-*n*-valeriansäure), $C_6H_5.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.COOH$. Die Oxydation vollzieht sich unter Hinzutreten von zwei Sauerstoffatomen in der Weise, daß die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst wird und die Anzahl der Kohlenstoffatome erhalten bleibt. Bei Anwendung auf *N*-Benzoyl-hexamethylenimin sollte also diese Oxydation ϵ -[Benzoyl-amino]-*n*-capronsäure (ϵ -Benzoyl-leucin), $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.COOH$, liefern. Diese Vermutung wurde durch den Versuch, wie weiter unten beschrieben wird, vollauf bestätigt. Man erhält die Säure gleich bei ihrer Abscheidung mit Salzsäure in reinem Zustand in einer Ausbeute von ca. 44% d. Th. Ihre Identität wurde durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt (80°) mit nach v. Braun⁶⁾ und Gabriel⁷⁾ aus *N*-Benzoyl- ϵ -chlor-amylamin, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.Cl$, bereiteter ϵ -[Benzoyl-amino]-*n*-capronsäure sichergestellt.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Herbert Clostermeyer.)

Zu 2.0 g *N*-Benzoyl-hexamethylenimin vom Schmp. 36°⁸⁾ in ca. 20 ccm Wasser wurde bei 50° unter (elektrisch betriebenen) Rühren eine Lösung von 2.1 g Kaliumpermanganat in 75 ccm Wasser in mehreren Anteilen innerhalb ca. 6 Stdn. zugesetzt, derart, daß ein neuer Zusatz immer erst nach eingetretener Entfärbung der Permanganat-Lösung erfolgte. Nach Verbrauch der letzteren wurde vom Braunstein abgesaugt, das klare, farblose Filtrat ausgeäthert (um etwa unverändertes Benzoyl-hexamethylenimin zu entfernen), nach Abdunsten des Äthers die Säure mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.03 g farblose Krystalle vom Schmp. 80–81° (korr.), der sich durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht ändert. Zum Vergleich wurde ϵ -Benzoyl-leucin nach v. Braun⁶⁾ und Gabriel⁷⁾ aus Benzoyl- ϵ -chlor-amylamin dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äthylacetat, Wasser und Benzol gereinigt. Es schmilzt bei 80° (korr.). Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Präparate zeigte keine Depression. Ebenso wie dieses ϵ -Benzoyl-leucin ist auch jene aus Benzoyl-hexamethylenimin erhaltene Säure ziemlich leicht löslich in Äthylacetat, schwerlöslich in Benzol und in heißem Wasser (die wäßrige Lösung reagiert sauer) und leicht löslich in verd. Natronlauge.

0.1690 g Sbst.: 0.4103 g CO₂, 0.1117 g H₂O. — 0.3129 g Sbst.: 15.95 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₃H₁₇O₃N. Ber. C 66.34, H 7.29, N 5.96. Gef. C 66.21, H 7.40, N 5.81.

4) Schotten, B. **17**, 2545 [1884], **21**, 2235 [1888].

5) Bunzel, B. **22**, 1053 [1889].

6) v. Braun, B. **37**, 2916 [1904], **38**, 2337 [1905], **42**, 841 [1909].

7) Gabriel, B. **42**, 1250 [1909].

8) Monatsh. Chem. **48**, 732 [1927].