

91. Adolf Müller und Erich Rölz:
Über die Einwirkung von 1.6-Dijod-*n*-hexan auf Amine.

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

(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Nach J. v. Braun¹⁾ reagiert 1.6-Dijod-*n*-hexan mit Methylamin, Anilin, Dimethylamin und Piperidin derart, daß zum großen Teil Derivate des 1.6-Diamino-*n*-hexans und auch noch höher molekulare Verbindungen gebildet werden. Daneben entstehen auch nicht einmal spurenweise Derivate des Hexamethylenimins, wie zu erwarten wäre, sondern unter Ringverengerung Abkömmlinge des α -Pipicolins. Über diesen Gegenstand sind seither keine Untersuchungen bekannt geworden.

Bei der Einwirkung von 1.6-Dibrom-*n*-hexan, Br. $[\text{CH}_2]_6$.Br, auf *p*-Toluol-sulfamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, die der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Sauerwald untersuchte, schien daher die Bildung von *N-p*-Toluolsulfonyl- α -pipicolin möglich. Daß dieselbe nicht erfolgt, daß vielmehr *N-p*-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin, $[\text{CH}_2]_6 > \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, entsteht, wurde in aller Strenge bewiesen²⁾.

Gelegentlich dieser Untersuchung stellte sich heraus, daß das *N,N*-Dimethyl- α -pipicoliniumjodid nicht bei 255^o, wie v. Braun³⁾ angibt, sondern bei 320–321^o unter Aufschäumen schmilzt⁴⁾. Andererseits schien die Schmelzpunkts-Differenz des von v. Braun aus 1.6-Dijod-*n*-hexan und Methylamin erhaltenen und als *N,N*-Dimethyl- α -pipicoliniumjodid angesprochenen Jodmethylats (Schmp. 255^o) und des von dem einen von uns und A. Sauerwald dargestellten *N,N*-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodids⁵⁾ (Schmp. 265^o, korr., 256^o, unkor.) gering und ließ eine Identität der beiden Körper vermuten.

Eine dadurch veranlaßte, hier vorliegende Neuuntersuchung der Einwirkung von 1.6-Dijod-*n*-hexan auf Methylamin und Piperidin ergab Folgendes: Das nach den Angaben von v. Braun durch Einwirkung von 1.6-Dijod-*n*-hexan auf Methylamin und darauf folgende Methylierung dargestellte Reaktionsprodukt, dessen Schmelzpunkt v. Braun zu 255^o angibt, hat den korrigierten Schmp. 265^o. Genau denselben Schmelzpunkt zeigt das aus Hexamethylenimin und Jodmethyl erhaltene *N,N*-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodid. Beide Körper geben gleiche Analysen-Resultate und den Misch-Schmelzpunkt¹⁶⁾ 265^o. Daher sind sie als identisch anzusehen. Aus dem bei 265^o schmelzenden Jodmethylat aus 1.6-Dijod-*n*-hexan und Methylamin wurde mittels Silberchlorids das Chlormethylat und aus diesem das Platinsalz dargestellt. Letzteres stimmte in Analyse und Zersetzungspunkt (233^o, korr.) mit dem Platinsalz des *N,N*-Dimethyl-hexamethyleniminiumchlorids überein⁵⁾. Dagegen liegt der Zersetzungspunkt des entsprechenden Platinsalzes des *N,N*-Dimethyl- α -pipicoliniumchlorids, wie wir fanden, bei 246^o. Im Gegensatz dazu gibt v. Braun fast übereinstimmend mit Ladenburg⁶⁾ den Zersetzungspunkt des letzteren Platinsalzes zu 222^o

¹⁾ J. v. Braun, B. **43**, 2853 [1910].

²⁾ A. Müller und A. Sauerwald, Monatsh. Chem. **48**, 521, 727 [1927] und voranstehende Abhandlung in diesen Berichten.

³⁾ I. c., S. 2858.

⁴⁾ Monatsh. Chem., I. c., S. 527.

⁵⁾ Monatsh. Chem., I. c., S. 731.

⁶⁾ B. **31**, 292 [1898].

an. Auch die Angaben von v. Braun über die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der entsprechenden Derivate des Hexamethylenimins sind von unseren Befunden²⁾ sehr verschieden. Über die Konstitution unserer Vergleichspräparate als Derivate des Hexamethylenimins und deren Reinheit kann aber kein Zweifel bestehen²⁾.

Demnach muß man wohl annehmen, daß 1.6-Dijod-*n*-hexan mit Methylamin nicht unter Ringverengerung, sondern in normaler Weise (allerdings mit schlechter Ausbeute) unter Bildung von *N*-Methyl-hexamethylenimin reagiert analog der Einwirkung von primären Aminen auf 1.4-Dihalogen-*n*-butane und 1.5-Dihalogen-*n*-pentane, wobei bekanntlich *N*-Alkylpyrrolidine bzw. *N*-Alkyl-piperidine erhalten werden.

Das gleiche Ergebnis hatte die von uns durchgeführte Neuuntersuchung über das Verhalten von 1.6-Dijod-*n*-hexan zu Piperidin. Wenn unsere Auffassung, daß die Reaktion unter Bildung eines siebengliedrigen Ringes vor sich geht, richtig ist, muß man durch Einwirkung von 1.6-Dijod-*n*-hexan auf Piperidin Hexamethylen-piperidiniumjodid, $[\text{CH}_2]_6 > \text{N}(\text{J}) < [\text{CH}_2]_5$, erhalten. Zu demselben Körper muß man aber auch gelangen können durch Einwirkung von 1.5-Dijod-*n*-pentan auf Hexamethylenimin. Dagegen muß durch Reaktion von 1.5-Dijod-*n*-pentan mit α -Pipecolin α -Methyl-pentamethylen-piperidiniumjodid, $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{N}(\text{J}) < [\text{CH}_2]_5$, erhalten werden, ein Isomeres, welches von jenen beiden unter sich identischen Produkten verschieden ist. Diese Schlußfolgerung wurde durch die Versuche in jeder Hinsicht bestätigt. Betreffs aller Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Der Widerstand gegen die Bildung des siebengliedrigen Ringes zeigt sich hier somit nur in der geringen Ausbeute, nicht aber in einer Ringverengerung. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß Franke und Lieben⁷⁾ bei der Wasser-Abspaltung aus Hexandiol-1.6 mittels Schwefelsäure eine Ringverengerung feststellten. Das dem Hexamethylenimin entsprechende Oxyd bildet sich also nicht.

Die vorliegende Arbeit enthält außerdem eine neue bequeme Darstellung des 1.6-Dijod-*n*-hexans. Letzteres wird bisher, wie es scheint, am besten durch Erhitzen von (schwer zugänglichem) 1.6-Diphenoxy-*n*-hexan mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr dargestellt⁸⁾. Man erhält es viel leichter aus Hexandiol-1.6 mittels Jods und Phosphors in einer Ausbeute von ca. 73% d. Th. Denn Hexandiol kann leicht aus Adipinsäure-dimethylester durch Reaktion mit Natrium und Alkohol gewonnen werden⁹⁾.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von Erich Rölz.)

1.6-Dijod-*n*-hexan¹⁰⁾.

In 46 g 1.6-Dioxy-*n*-hexan⁹⁾ bringt man 12 g roten Phosphor und trägt 115 g Jod nach und nach unter Kühlung mit Wasser und Schütteln ein. Man läßt erst einige Stunden stehen, erwärmt dann 3 Stdn. auf siedendem Wasserbade und destilliert im Vakuum. Bei 10 mm geht eine bräunliche

7) Monatsh. Chem. **35**, 1431 [1914], **43**, 225 [1922].

8) Solonina, B. **26**, 2988 [1893]; Hamonet, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 537 [1905]; v. Braun, B. **42**, 4543 [1909].

9) Monatsh. Chem. **48**, 523 [1927].

¹⁰⁾ Mitbearbeitet von Paul Bleier.

Flüssigkeit zwischen 130° und 142° über. Letztere wird mit Äther und Wasser aufgenommen, mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand wieder im Vakuum destilliert. Bei 10 mm geht die Hauptmenge bei 141–142° farblos über. Ausbeute 96 g = 73 % der Theorie.

1.6-Dijod-*n*-hexan und Methylamin.

50 g 33-proz. wäßriges Methylamin (Kahlbaum, entspr. 4 Mol.) wurden mit 100 ccm Alkohol und 44.9 g 1.6-Dijod-*n*-hexan (1 Mol.) unter öfterem Schütteln 3 Tage bei Zimmer-Temperatur gut verschlossen stehen gelassen (die auftretende Wärme-Entwicklung ist gering), wonach eine homogene Lösung entstand. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit überschüssiger Kalilauge versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther zum großen Teil abdestilliert und das Destillat mit Salzsäure ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Rückstandes ging die erste Fraktion von 36–84° über, dann stieg das Thermometer rasch auf ca. 164°. Von 164–189° ging nur wenig über. Das Destillat (36–189°) wurde wieder mit Salzsäure ausgeschüttelt und die beiden salzsauren Auszüge auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, noch schwach sauer, wog 5.6 g. Nach Lösen in Wasser wurde mit 13 g Benzoylchlorid und 8.4 g Natronlauge benzoiliert und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Das Destillat kann nur die tertiäre Base (*N*-Methylhexamethylenimin) enthalten. Nach Ansäuern mit Jodwasserstoffsäure wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis ein rotbrauner, nur noch schwach sauer riechender Rückstand blieb, der beim Erkalten erstarrte (4.3 g). Derselbe wurde in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Überschuß und mit Kalilauge behandelt, auf dem Wasserbade bis zur feuchten Masse eingedampft, durch eine Jenaer Glasnutsche abgesaugt, erst mit 40–50-proz. Kalilauge digeriert und gewaschen, dann mit absol. Alkohol gewaschen und aus absol. Alkohol, worin der Körper in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält eine schneeweiße Krystallmasse vom Schmp. 265° (korr., in zugeschmolzener Capillare unter ganz schwacher Zersetzung). Misch-Schmelzpunkt¹⁶⁾ mit *N,N*-Dimethyl-hexamethyleniminiumjodid, welches aus 1.6-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluol-sulfamid usw. dargestellt worden war, 265°.

0.1281 g Sbst.: 0.1738 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.2655 g Sbst.: 13.00 ccm N (9°, 754 mm). — 0.1008 g Sbst.: 0.0929 g AgJ.

C₈H₁₈NJ. Ber. C 37.64, H 7.11, N 5.49, J 49.76. Gef. C 37.00, H 6.65, N 5.81, J 49.82.

Das Jodmethylat wurde mittels Silberchlorids in das Chlormethylat und dieses in das Platinsalz übergeführt. Dieses hat dieselben Eigenschaften in Bezug auf Farbe und Löslichkeit wie das bei 233° (korr.) unt. Zers. schmelzende Platinsalz des *N,N*-Dimethyl-hexamethyleniminiumchlorids¹¹⁾ und zeigt den gleichen Zers.-Pkt. wie letzteres

0.1768 g Sbst.: 0.0520 g Pt. — C₁₆H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 29.38. Gef. Pt 29.41.

Das aus *N,N*-Dimethyl- α -pipercoliniumchlorid (letzteres aus dem entsprechenden Jodid vom Schmp. 320–321° mittels AgCl) und H₂PtCl₆ dargestellte, orangefarbene Platinsalz ist in kaltem Wasser viel leichter löslich als das entsprechende Hexamethylenimin-Derivat. In Alkohol ist es fast unlöslich. Aus verd. Alkohol um-

¹¹⁾ Monatsh. Chem. 48, 731.

krystallisiert, beginnt es bei ca. 240° sich zu schwärzen und schmilzt unt. Zers. bei 245° bis 246° (korr.). Dieses Platinsalz ist schon von Lipp¹²⁾ beschrieben.

0.1513 g (bei 100° getr.) Sbst.: 0.0443 g Pt.

$C_{16}H_{30}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 29.38. Gef. Pt 29.28.

1.6-Dijod-*n*-hexan und Piperidin.

26.8 g Dijod-*n*-hexan (1 Mol.) wurden in 67 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser mit 26.9 g Piperidin (4 Mol.) 1 Stde. lebhaft gekocht, und nach Zusatz einer Lösung von 13.4 g Kaliumhydroxyd mit Wasserdampf destilliert. Nach etwa 2-stdg. Destillieren ging noch eine alkalische Lösung über, worauf die Destillation unterbrochen und der Rückstand zur möglichst vollständigen Entfernung der Basen ausgeäthert wurde. Die wäßrige Lösung hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine farblose Salzmasse neben braunem Rückstand¹³⁾. Nach Aufnehmen mit absol. Alkohol und Abfiltrieren vom Jodkalium wurde mit viel Äther gefällt, der Niederschlag mit konz. Kalilauge wie oben behandelt und aus absol. Alkohol, worin der Körper auch in der Kälte ziemlich leicht löslich ist, unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren ca. 1.5 g analysenreine Substanz erhalten. Schmp. 273° (korr., in zugeschmolzener Capillare unter ganz schwacher Gasentwicklung). v. Braun¹⁴⁾ gibt für diesen Körper den offenbar unkorrigierten Schmp. 263° unter Aufschäumen an.

5.049 mg Sbst.: 8.219 mg CO₂, 3.411 mg H₂O.

$C_{11}H_{22}NJ$. Ber. C 44.73, H 7.52. Gef. C 44.40, H 7.56.

Derselbe Körper wurde auf folgende Weise erhalten: 1.0 g Hexamethylenimin wurde in ätherischer Lösung mit 1.2 g 1.5-Dijod-*n*-pentan¹⁵⁾ zusammengebracht. Schon nach etwa 1/2 Stde. beginnt eine Krystall-Ausscheidung, die beim Stehen über Nacht dicht wird. Nach Zusatz einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd wurde mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Rückstand eingedampft, mit konz. Kalilauge wie oben behandelt und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.3 g analysenreine Substanz. Schmp. und Misch-Schmp.¹⁶⁾ mit dem aus Dijod-*n*-hexan und Piperidin erhaltenen Körper 273°.

0.1260 g Sbst.: 0.0993 g AgJ. — $C_{11}H_{22}NJ$. Ber. J 43.01. Gef. J 42.60.

¹²⁾ Lipp, A. 289, 231 [1896], führt keinen Zers.-Pkt. dieses Platinsalzes an; Ladenburg, B. 31, 292 [1898], und v. Braun (l. c.) geben denselben fast übereinstimmend mit 222° an.

¹³⁾ Letzterer kann vielleicht am besten durch Lösen in sehr wenig Wasser und sofortiges Abfiltrieren entfernt und dadurch die weitere Reinigung erleichtert werden. Die Fällung mit Äther würde dann wohl auch zu umgehen sein.

¹⁴⁾ l. c., S. 2862.

¹⁵⁾ Dargestellt nach v. Braun, B. 38, 960 [1905].

¹⁶⁾ Alle in dieser Arbeit ausgeführten Bestimmungen von Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten wurden in der Weise vorgenommen, daß die Substanz in den auf wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes vorgewärmten Rothschen Apparat gebracht und dann sehr langsam weiter erhitzt wurde. Die angegebenen Temperaturen sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen. Obwohl die Zersetzung bei den Schmelzpunkten der hier behandelten quartären Jodide sehr gering ist, könnte man die Mischproben als nicht ganz zuverlässig ansehen. Dieselben scheinen aber dennoch anwendbar zu sein, wie aus der bedeutenden Depression bei isomeren Jodiden hervorgeht.

1.0 g α -Pipecolin (aus über die Hg-Verbindung gereinigtem α -Picolin durch Reduktion nach Ladenburg dargestellt und über die Benzoylverbindung gereinigt) gibt, in ähnlicher Weise mit 1.5-Dijod-*n*-pentan in Reaktion gebracht, eine sehr schlechte Ausbeute, die auch durch Zusatz von Kalilauge bei der Darstellung nicht verbessert wird und wohl der ungemein leichten Löslichkeit des Körpers in absol. Alkohol zuzuschreiben ist. Aus Alkohol werden schneeweiße Krystalle erhalten. Schmp. 268° (korr., in zugeschmolz. Capillare). Der Misch-Schmp.¹⁶⁾ dieses Körpers mit dem aus 1.6-Dijod-*n*-hexan und Piperidin erhaltenen, bei 273° schmelzenden Produkt liegt bei ca. 233°.

5.238 mg Sbst.: 8.623 mg CO₂, 3.691 mg H₂O.

C₁₁H₂₂NJ. Ber. C 44.73, H 7.52. Gef. C 44.90, H 7.89.

Endlich wurde noch das Platinsalz des Hexamethylen-piperidiniumchlorids durch Behandlung des aus Dijod-hexan und Piperidin bereiteten quartären Jodids mit AgCl und H₂PtCl₆ dargestellt. Es ist orangefarben, schön krystallinisch und auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich. Schmp. 240—241° (korr.), unt. Zers., nach Schwärzung von ca. 235° an. v. Braun gibt den (offenbar uncorr.) Schmp. dieses Platinsalzes mit 231° unter Aufschäumen an.

0.1001 g Sbst.: 0.0261 g Pt. — C₂₂H₄₄N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 26.23. Gef. Pt 26.07.

92. J. Tscherniac: Rhodan-aceton und Derivate.

(Eingegangen am 27. Januar 1928.)

Unter obigem Titel habe ich vor bald 9 Jahren eine Arbeit¹⁾ veröffentlicht, die Hantzsch²⁾ jetzt in diesen Berichten bespricht.

Es liegt mir nichts ferner, als Hantzsch' Verdienste um die Thiazol-Gruppe bestreiten zu wollen; aber ich glaube nicht, daß dieselben, wie groß sie auch sein mögen, die polemischen Methoden rechtfertigen, die er mir gegenüber zur Anwendung bringt. Er schreibt mir Äußerungen zu, die ich nie getan habe, und, während er die wahren Gründe, die ich für meine veränderte Auffassung des Methyl-oxy-thiazols angeführt habe, mit Stillschweigen übergeht, unterstellt er mir Gründe, die ich nicht vorgebracht habe, um sie dann mit Leichtigkeit zu widerlegen.

Hantzsch wird nicht müde, meine ursprüngliche Formulierung des Rhodanpropimins wieder und wieder in Erinnerung zu bringen. Gewiß war sie unrichtig, und um so weniger zu entschuldigen, als die ringförmige Formel der ähnlichen Senfölessigsäure bereits richtig erkannt war. Ich erkenne auch gern das Verdienst Hantzsch' um das Ringbild des Rhodanpropimins an. Aber dies entschuldigt nicht seine tatsächlichen Irrtümer in der Behandlung des Rhodan-acetons und sein Gebahren mir gegenüber bei meiner Enthüllung derselben, für das er nie ein Wort des Bedauerns gefunden hat.

Ich sehe mich nun wider Willen gezwungen, die unbegründeten Behauptungen Hantzsch' der Reihe nach richtig zu stellen.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 1071—1090 [1919].

²⁾ B. **60**, 2537 [1927].