

498. Adolf Müller und Alfred Franz Schütz: Vielgliedrige cyclische Verbindungen, IX. Mitteil.¹⁾: Über das Cyclo-di-tridecamethylen-di-imin und das Tridecamethylen-imin.

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

(Eingegangen am 16. November 1936.)

Durch Einwirkung von *p*-Toluol-sulfamid auf 1.13-Dibrom-*n*-tridecan bei Gegenwart von Alkali entsteht, wie vor einiger Zeit mitgeteilt¹⁾, neben anderen Reaktionsprodukten das *N, N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-cyclo-di-tridecamethylen-di-imin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} [\text{CH}_2]_{13} \\ [\text{CH}_2]_{13} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, in geringer Menge. Die nach Abspaltung der Toluolsulfonyl-Reste erhaltene Base wurde auf Grund ihrer Bildungsweise als das 28-gliedrige Ringhomologe des Piperazins, $\text{HN} \left\langle \begin{array}{c} [\text{CH}_2]_{13} \\ [\text{CH}_2]_{13} \end{array} \right\rangle \text{NH}$, angesprochen.

Es erschien nun wünschenswert, für diese Formulierung einen besonderen Beweis zu erbringen, da die Möglichkeit einer Ringverengerung bei obiger Reaktion immerhin vorhanden ist. Für den Strukturbeweis cyclischer Imine haben sich die folgenden zwei Methoden gut bewährt: 1) Die oxydative Aufspaltung der *N*-Benzoyl- oder *N*-Benzolsulfonyl-Derivate mit Kaliumpermanganat. Diese ergibt z. B. im Falle des *N*-Benzoyl-heptamethylen-imins die *N*-Benzoyl- ζ -amino-*n*-heptylsäure²⁾. 2) Die Behandlung der *N*-Benzoyl-imine mit Phosphorpentachlorid oder -pentabromid nach J. v. Braun, die unter Herausspaltung des Stickstoffs als Benzotrinitril zu $\omega \cdot \omega'$ -Dihalogenparaffinen führt.

Unsere Versuche zur Permanganat-Oxydation blieben beim *N, N'*-Dibenzoyl- und ebenso beim *N, N'*-Dibenzolsulfonyl-cyclo-di-tridecamethylen-di-imin wohl wegen zu geringer Löslichkeit dieser Körper in Wasser ergebnislos. Dagegen konnte durch Erhitzen des Dibenzoyl-Derivates mit Phosphor-pentabromid im Hochvakuum 1.13-Dibrom-*n*-tridecan erhalten werden. Seine Identifizierung erfolgte durch Überführung in das 1.13-Diphenoxy-*n*-tridecan und in den *n*-Tridecan-1.13-dicarbon-säure-dimethylester. Beide erwiesen sich durch Mischproben als identisch mit den Vergleichspräparaten³⁾. Bei dem bis jetzt nicht bekannten 1.13-Diphenoxy-*n*-tridecan wurde Dimorphie beobachtet, die sich auch beim Mischschmelzpunkt zeigte. Wir erhielten das Diphenoxy-Derivat in einer Rohausbeute von 46% d. Th. Für einen absolut sicheren Konstitutionsbeweis wäre eine Ausbeute an 1.13-Dibrom-*n*-tridecan von über 50% d. Th. erforderlich; denn für den Fall einer geringeren Ausbeute besteht die Möglichkeit einer Ringverengerung mit Seitenkette. Da aber die Reaktion mit Phosphor-pentabromid offenbar wenig einheitlich verläuft (mit *N*-Benzoyl-hexamethylen-imin erhielten wir unter vergleichbaren Versuchsbedingungen 53% d. Th. an 1.6-Diphenoxy-*n*-hexan), halten wir die erzielte Ausbeute für hinreichend als Beweis für die Konstitution unserer Base.

¹⁾ VIII. Mitteil.: B. **67**, 295 [1934].

²⁾ A. Müller u. P. Bleier, Monatsh. Chem. **56**, 401 [1930].

³⁾ Eine Probe von sehr reinem *n*-Tridecan-1.13-dicarbon-säure-dimethylester wurde uns von der Firma Firmenich & Cie., vorm. Chuit, Naef & Cie., Genf, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Aus *p*-Toluol-sulfamid und 1.13-Dibrom-*n*-tridecan bildet sich nebenher auch das Toluolsulfonyl-Derivat des Tridecamethylen-imins, $[\text{CH}_2]_{13}>\text{NH}$, welches nunmehr durch das Chloroaurat charakterisiert wurde. Dieses 14-gliedrige Ringhomologe des Piperidins bildet sich in noch geringerer Menge als das 28-gliedrige Ringhomologe des Piperazins. Ein Strukturbeweis mittels der Halogenphosphor-Methode konnte daher nicht geführt werden. Aus Analogiegründen darf es aber als sehr wahrscheinlich gelten, daß auch hier keine Ringverengerung stattfindet.

Wir danken der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit mit Mitteln aus der „van't Hoff-Stiftung“.

Beschreibung der Versuche.

(Teilweise mitbearbeitet von Richard Treer.)

1.13-Diphenoxy-*n*-tridecan.

Dieser Körper wurde bereitet durch 10-stdg. Kochen von 1.13-Dibrom-*n*-tridecan (aus Eruca Säure)¹⁾ mit einem sehr großen Überschuß an Natriumphenolat in absol. Alkohol. Das (schon ziemlich reine) Rohprodukt bildet sich in fast theoretischer Ausbeute. Schmp. 67.2° (korr.), aus Alkohol. Nach mäßigem Überhitzen bis etwas über 100° und Abkühlen zeigt sich ein Schmp. von 64.8°. Nach einigen Tagen geht die tiefer schmelzende Form in die höher schmelzende über. Die beiden Formen erweisen sich unter dem Mikroskop als sehr deutlich verschieden.

3.717 mg Subst.: 11.082 mg CO₂, 3.216 mg H₂O.

C₂₁H₃₆O₂ (368.28). Ber. C 81.46, H 9.85. Gef. C 81.31, H 9.68.

Aufspaltung des *N, N'*-Dibenzoyl-cyclo-di-tridecamethylen-di-imins.

0.20 g rohes Diimin wurden mit 0.29 g PBr₅ in einem Kugelrohr bei etwa 75° zusammengeschmolzen und bei etwa 30 mm langsam bis auf etwa 135° erhitzt, wobei POBr₃ und C₆H₅CN zum Teil abdestillierten. Dann wurde das Rohr an die Hochvakuumapparatur angeschmolzen (Natronkalk, flüssige Luft, 3-stufige Hg-Pumpe) und allmählich erhitzt. Die Hauptmenge ging bei 90—130° (Luftbadtemp.) über. Das Destillat (gelbliches Öl und feste weiße Substanz) wurde mit Eiswasser zersetzt, mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, nach Verjagen des Äthers im Vak. getrocknet und, wie oben angegeben, mit Natriumphenolat behandelt. Das trockne Rohprodukt wog 0.111 g entspr. etwa 46% d. Th. Durch Umlösen aus Alkohol und Destillation im Hochvak., Sdp. etwa 130° (Luftbadtemp.), konnte es von Spuren einer höher schmelzenden Substanz befreit werden und zeigte dann den Schmp. 67—68°, bei Wiederholung nach Erstarren 64.5—65°. Den gleichen Schmp. und die Dimorphie-Erscheinung zeigte scharf die Mischprobe mit dem oben beschriebenen 1.13-Diphenoxy-*n*-tridecan. Die Analyse ergab die richtigen Werte für C und H.

Das aus einem zweiten Aufspaltungsversuch mit PBr₅ gewonnene Dibromtridecan wurde durch Kochen mit konz. wäbr.-alkohol. Kaliumcyanid-Lösung

in großem Überschuß in das Dinitril übergeführt und dieses mit alkohol. Kali verseift. Die rohe Dicarbonsäure wurde mit Methanol und Schwefelsäure verestert und der Dimethylester im Hochvak. destilliert. Sdp._{0.001} etwa 100° (Luftbadtemp.). Weitere Reinigung durch Abpressen auf Ton und Umlösen aus Methanol. Der Körper stimmte in Schmelz- und Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat³⁾ vom Schmp. 42.7—43° (korr.) völlig überein.

Tridecamethylen-imin.

Dieses Imin geht mit Wasserdampf nur langsam über. Nach Ansäuern mit HCl, Eindampfen und Übersättigen mit Alkali wurde die Base in Äther aufgenommen, die Lösung mit festem KOH getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Die Hauptmenge ging bei 60—90° (Luftbadtemp.) über und erstarrte im Kugelrohr. Das Destillat wurde mit heißer Salzsäure digeriert, nach Erkalten filtriert und das Filtrat mit AuCl₃ versetzt. Das Chloraurat krystallisiert ziemlich schwierig beim Stehenlassen der Lösung im Exsiccator über CaCl₂ und Natronkalk im Vak. Reinigung durch Umlösen aus etwa 6-n. Salzsäure, in der es ziemlich schwer löslich ist. Schmp. etwa 160°. Wie die Au-Bestimmung zeigt, war das Chloraurat noch nicht ganz rein oder es ist leicht zersetzlich.

6.501 mg Sbst.: 2.493 mg Au.

C₁₃H₂₈NCl₄Au (537.26). Ber. Au 36.70. Gef. Au 38.35.

499. Karl Kindler: *Haftfestigkeit organischer Radikale und Reaktionsfähigkeit, III. Mitteil.: Verseifung von Estern und Reduktion von Nitro-Verbindungen.*

[Aus d. Chem. Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 9. November 1936.)

Wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, ist sowohl die Geschwindigkeit, mit der Ester der allgemeinen Formel R.CO₂.C₂H₅ der Hydrolyse verfallen, als auch die Geschwindigkeit, mit der Nitrile R.CN Schwefelwasserstoff addieren, um so größer, je lockerer die Radikale R an der Carbäthoxyl- bzw. an der Nitrilgruppe haften. Auf Grund dieser Tatsache ergeben sich zwei Wege¹⁾ zur Bestimmung der Haftfestigkeit organischer Radikale.

Ihre Haftfestigkeit läßt sich auf einem dritten Wege bestimmen. Denn, wie ich fand, wickelt sich auch die Reduktion von Nitro-Verbindungen R.NO₂ um so rascher ab, je kleiner die Haftfestigkeit von R ist. Die nachstehende Tabelle enthält eine Gegenüberstellung von Haftfestigkeitswerten, die nach den erwähnten drei Methoden erhalten worden sind.

¹⁾ A. 450, 1 [1926]; 452, 90 [1927]; 464, 278 [1928].