

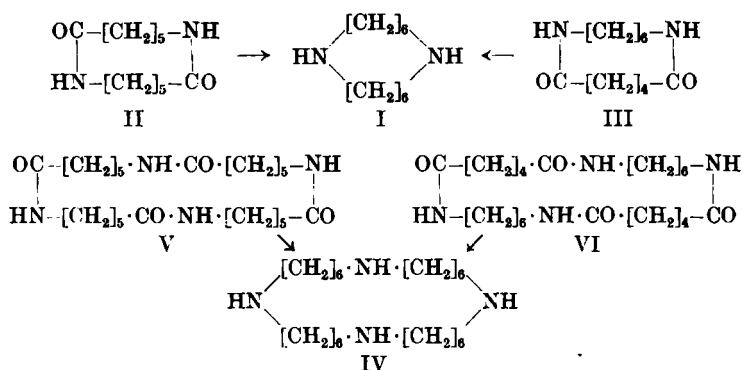
191. Helmut Zahn und Herbert Spoor¹⁾: 1.8-Diaza-cyclotetradecan und 1.8.15.22-Tetraaza-cyclooctakosan²⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 11. Februar 1956)

1.8-Diaza-cyclotetradecan und 1.8.15.22-Tetraaza-cyclooctakosan wurden durch Reduktion cyclischer Oligamide der ϵ -Amino-capronsäure sowie der Ringamide aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure erhalten und damit die Konstitution der cyclischen Amide gesichert.

Eine soeben erschienene Arbeit von M. A. Th. Rogers³⁾ über die Synthese von 1.8-Diaza-cyclotetradecan (I)



durch Reduktion der vierzehngliedrigen cyclischen Amide II und III mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran veranlaßt uns, über eigene, offensichtlich gleichzeitig⁴⁾ ausgeführte Untersuchungen zu berichten. Das Ziel unserer Arbeit war die Sicherstellung der Konstitution von aus rohem Perlon und Nylon isolierten cyclischen Oligamiden durch Überführung in die leichter zu charakterisierenden cyclischen sekundären Amine.

Neben der Darstellung von I gelang uns auch die Isolierung des 28-gliedrigen cyclischen Tetraamins IV. Ferner wurden eine Reihe von charakteristischen Derivaten der beiden Verbindungen gewonnen.

1. 1.8-Diaza-cyclotetradecan (I)

Das als Ausgangsmaterial benutzte cyclische Diamid II der ϵ -Amino-capronsäure wurde aus einem technischen Heißwasserextrakt von Polycaprolactam⁵⁾ nach E. Rexroth⁶⁾ gewonnen. Das Amid wurde mit Lithium-

¹⁾ Teil der Diplomarbeit H. Spoor, Heidelberg, Februar bis Dezember 1955.

²⁾ IV. Mittel. über Oligomere vom Perlon-, Nylon- und Terylenetyp. III. Mittel. vergl. H. Zahn u. E. Rexroth, Z. analyt. Chem. **148**, 181 [1955]. II. Mittel.: H. Zahn u. R. Krzikalla, Angew. Chem. **67**, 108 [1955]. I. Mittel.: H. Zahn u. E. Rexroth, Memoria Conferencia Internacional de la Tecnica Textil 1954, 274.

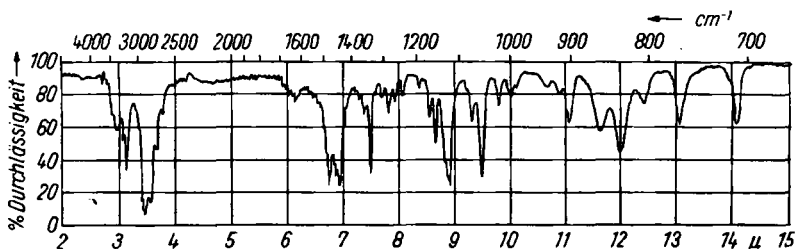
³⁾ Nature [London] **177**, 128 [1956].

⁴⁾ Vergl. Vortragsbericht H. Zahn, 19. 1. 1956 Basel; Angew. Chem. **68**, 164 [1956].

⁵⁾ Von der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, freundlicherweise überlassen. ⁶⁾ Vergl. E. Rexroth, Dissertat., Heidelberg 1955, S. 48.

aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran reduziert. Die laufende papyrographische Untersuchung der Ansätze ergab, daß das Cyclodiamid (II) nach 50-stdg. Erhitzen nahezu restlos in eine ninhydrinpositive Verbindung übergeführt war. Ein anderer Weg zur Darstellung des Amins ist die LiAlH_4 -Reduktion des Cycloamids III, das von P. Miró⁷⁾ aus Nylon durch Extraktion isoliert wurde.

Das 14-gliedrige cyclische Diamin I schmilzt wie das Präparat von M. A. Th. Rogers⁸⁾ bei 72°. Die potentiometrische Titration ergibt einen pK -Wert von 9.6 (20°). Das Debye-Scherrer-Röntgenogramm ist scharf und linienreich (vergl. S. 1300). Röntgenlangperioden wurden in einer bis etwa 250 Å auflösenden Kratky-Kammer⁹⁾ nicht erhalten. Das Infrarotspektrum von I in KBr-Preßplättchen zeigt eine scharf ausgeprägte Bande bei 3.1 μ , die der NH-Valenzschwingung zukommt (vergl. Abbild. 1).



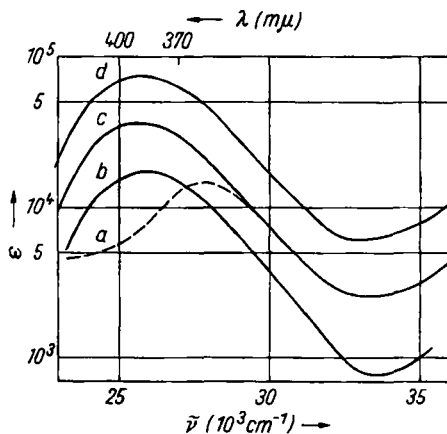
Abbild. 1. IR-Spektrum von 1.8-Diaza-cyclotetradecan (gepreßt in KBr)

Sie hat bemerkenswerterweise eine weitgehend ähnliche Lage und Form wie die NH-Bande im cyclischen Diamid⁶⁾.

Das UV-Spektrum des Dihydrochlorids von I ist erwartungsgemäß wenig charakteristisch und zeigt erst bei 205 $m\mu$ ein flaches Maximum.

Zur Charakterisierung wurden das Dihydrochlorid und Dipikrat sowie das Dibenzoyl-, Diacetyl-, Mono- und Bisdinitrophenyl-, Dibenzyl- und Dimethylderivat, das quartäre permethylierte Dijodid, weiterhin das N,N' -Dinitrosoderivat und eine Mannich-Base dargestellt.

Die UV-Absorption der 2.4-Dinitrophenylderivate von I sowie einiger ähnlicher DNP-Verbindungen in Dimethylformamidlösung wurde untersucht (Abbild. 2). Die Lage der Absorptionsmaxima sowie die Werte der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ zeigt die nach Abbild. 2 folgende Tafel.



Abbild. 2. Extinktionskurven von DNP-Verbindungen. a) Mono-DNP-hexamethylendiamin; b) Mono-DNP-1.8-diaza-cyclotetradecan; c) Bis-DNP-1.8-diaza-cyclotetradecan; d) Tetrakis-DNP-1.8.15.22-tetraaza-cyclooctakosan

⁷⁾ P. Miró, Heidelberg 1955, unveröffentlicht.

⁸⁾ O. Kratky, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 49 [1954].

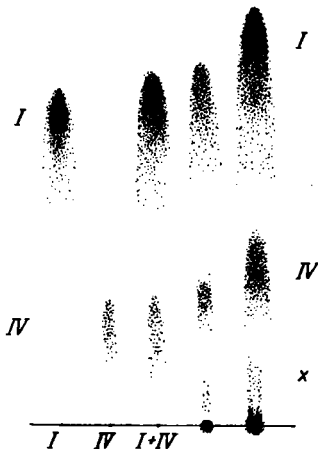
UV-Spektroskopische Daten

Verbindung	Abs.- Max. in $m\mu$	ϵ
DNP-Pyrrolidin	383	18300
DNP-Piperidin.....	387	17500
DNP-Aza-cycloheptan ⁹⁾	385	16900
b) Mono-DNP-1.8- diaza-cyclotetradecan	386	17300
c) Bis-DNP-1.8-diaza- cyclotetradecan ...	386	36000
d) Tetrakis-DNP-1.8- 15.22-tetraaza-cyclo- oktakosan	386	73000
a) Mono-DNP-hexa- methyldiamin ⁹⁾ ..	360	14400

Der Tafel entnimmt man, daß der ϵ -Wert von Bis-DNP-1.8-diaza-cyclotetradecan etwa doppelt, von Tetrakis-DNP-1.8.15.22-tetraaza-cyclooktakosan etwa viermal so groß ist wie die Werte der Mono-DNP-Verbindungen. Ferner liegen die Extinktionsmaxima durchweg in der Gegend von 385 $m\mu$, während die DNP-Derivate von primären Aminen sowie von den α -DNP-Aminosäuren außer Prolin und Hydroxyprolin bei etwa 360 $m\mu$ am stärksten absorbieren¹⁰⁾.

2. 1.8.15.22-Tetraaza-cyclooktakosan (IV)

Das verwendete Oligamid-Präparat⁵⁾ enthielt außer dem cyclischen Dimeren und sehr wenig Trimerem als Hauptanteil das cyclische Tetraamid der



Abbild. 3. Durchlaufpapyrogramm in *sek.*-Butanol (75), Ameisensäure (15), Wasser (10) von I, IV und x

ϵ -Amino-capronsäure, das bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das cyclische Tetraamin liefern sollte.

Wegen der erheblichen Schwierigkeiten, die mit der Isolierung der einzelnen Oligamide verbunden sind, haben wir das technische Präparat unmittelbar, in Tetrahydrofuran suspendiert, mit $LiAlH_4$ reduziert. Hierbei werden laut papyrographischer Analyse des aufgearbeiteten Ansatzes gebildet:

Aza-cycloheptan, 1.8-Diaza-cyclotetradecan (I), zwei langsamer wandernde und eine nicht wandernde chlor- und ninhydrinpositive Verbindung (vergl. Abbild. 3). Aus diesem Gemisch cyclischer Amine wurden durch fraktionierte Vakuumsublimation das Aza-cyclohep-

⁹⁾ H. Zahn, R. Kockläuner, P. Rathgeber u. W. Gerstner, Makromolekulare Chem. 12, 35 [1954]. ¹⁰⁾ F. Sanger, Biochem. J. 45, 563 [1949].

tan und das Diaza-cyclotetradecan (I) bei 110–115°/0.1 Torr abgetrennt. Bei 150–160° gingen restliches I und die Verbindung mit dem R_F -Wert 0.15 (in SBA¹¹) aufsteigend) über.

Wird der Rückstand längere Zeit auf noch höhere Temperaturen erhitzt, so treten Umaminierungen ein, die zu Aza-cycloheptan führen. Das Amin IV wurde durch erneute Kurzweg-Sublimation bei Kühlung des Rezeptors mit Kohlendioxidschnee in chromatographisch reiner Form erhalten und aus Aceton und Benzol-Petroläther umkristallisiert. Auch das cyclische Amid VI, welches aus Nylon mit Wasser extrahiert wurde¹²), liefert mit LiAlH_4 das Tetraamin IV. Dieses cyclische Amin erhielten wir stets als Monohydrat, das bei der hohen Sublimationstemperatur von 150° i.Vak. beständig ist und bei 60° schmilzt. Die Konstitution wurde durch Elementaranalyse, Wasserbestimmung nach Karl Fischer, potentiometrische Titration und Molekulargewichtsbestimmungen sichergestellt. Ferner stellten wir das Tetrapikrat (Schmp. 201°), das Tetrakis-DNP-Derivat (Schmp. 157°) und die Tetrabenzoylverbindung dar. Interessant ist die Tatsache, daß im IR-Spektrum des Hydrates von IV, das unter genau gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurde wie das Spektrum von I (vergl. Abbild. 1), die scharfe NH-Bande bei 3.1 μ fehlt. Im Debye-Scherrer-Röntgenogramm fallen die sehr starken Reflexe bei 4.1 und 4.7 Å auf, und die Kratky-Aufnahme ergibt eine Langperiode bei 17.9 Å. Eine gestreckte Form des Ringes ist mit den Röntgendaten wie auch mit den Stuart-Modellen verträglich und würde eine optimalc Absättigung der van-der-Waals-Kräfte ermöglichen.

3. Weitere cyclische Amine durch Reduktion von wäßrigem Polycaprolactam-Extrakt

Das cyclische Triamid der ϵ -Amino-capronsäure¹³) ist – zumindest in dem von uns bearbeiteten Polycaprolactam-Extrakt⁵) – nur in sehr geringer Menge vorhanden. Trotzdem wurde in unserem Arbeitskreis (l. c.⁶)) eine kleine Menge isoliert, die wir mit LiAlH_4 nach obigem Verfahren reduzierten. Dabei entstand eine Verbindung, deren R_F -Wert sowohl in SBA¹¹) als auch in Kollidin-Lutidin zwischen dem von 1.8-Diaza-cyclotetradecan und dem von 1.8.15.22-Tetraaza-cyclootakosan lag, was von 1.8.15-Triaza-cycloheptakosan zu erwarten war.

Bei der in Abbild. 3 mit x bezeichneten Substanz handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein noch höheres cyclisches Amin. Extrapoliert man die Reihe der R_F -Werte, ausgehend von Azacycloheptan über I und IV auf diese Verbindung, dann muß man annehmen, daß das Reduktionsprodukt eines cyclischen Oktamids, also ein Ring mit 56 Ringgliedern vorliegt.

Der in Abbild. 3 noch vorhandene, nicht wandernde Fleck wird von Polyaminen verursacht, die durch Reduktion linearer Amide entstanden sind.

¹¹) SBA = *sek.*-Butanol (75), Ameisensäure (15), Wasser (10).

¹²) F. Schmidt, Diplomarbeit Heidelberg 1955.

¹³) J. u. M. Rothe, Chem. Ber. 88, 284 [1955]; P. H. Hermans, Nature [London] 177, 126 [1956].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Isolierung des cyclischen Diamids der ϵ -Amino-capronsäure⁶⁾ (II): 50 g des eingedampften technischen Heißwasserextraktes von Polycaprolactam⁵⁾, der von Caprolactam bereits fast vollkommen befreit war, wurden möglichst rasch in 130 ccm warmer konz. Salzsäure gelöst und die Lösung sofort in 850 ccm heißes Wasser gegossen. Die beim Abkühlen auskristallisierenden Blättchen wurden filtriert, mit Wasser gewaschen, aus der 100fachen und nochmals aus der 120fachen Menge Wasser umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 347°; Ausb. 20 g (40% d. Th.).

2. 1.8-Diaza-cyclotetradecan (I): In die Suspension von 4.4 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 300 ccm Tetrahydrofuran (2 Wochen über Na aufbewahrt) wurden 10 g fein gepulvertes und über P_2O_5 scharf getrocknetes Cycloclodiamid II portionsweise innerhalb von 30 Min. eingetragen. Man erhitzte in einer gegen die Luftfeuchtigkeit geschützten Apparatur 60 Stdn. unter Rückfluß, kühlte ab, zerstörte überschüss. $LiAlH_4$ durch Zutropfen von wäßrigem Tetrahydrofuran und versetzte mit 200 ccm 2*n* H_2SO_4 . Die erhaltene Lösung wurde mit wenig Äther versetzt, geschüttelt, die wäßrige Phase mit 40-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, mehrfach ausgeäthert, die Ätherauszüge mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer gelblichen Masse, die über Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Ausb. 5.7 g (65% d. Th.). Sublimation i. Hochvak. bei 100° lieferte bei 72° schmelzende Nadeln.

Die gleiche Verbindung erhielten wir durch Reduktion des von P. Miró⁷⁾ aus Nylon isolierten Cycloamids III nach demselben Verfahren.

$C_{12}H_{26}N_2$ (198.3) Ber. C 72.70 H 13.20 N 14.12

Gef. C 73.04 H 13.29 N 14.23 Mol.-Gew. 206, 209, 201 (in Campher),
206 (dch. isotherme Dest. in Benzol)

R_F in SBA¹¹⁾ 0.26, in Kollidin-Lutidin 1:1 0.55.

Netzebenenabstände im Kratky- und Debye-Scherrer-Diagramm in Å (Intensitäten):
7.80 (3) 7.12 (8) 5.70 (2) 5.08 (4) 4.78 (2) 4.36 (9) 4.24 (10) 4.06 (8) 3.89 (1) 3.73 (5)
3.56 (2) 3.33 (1) 3.27 (2) 3.08 (1) 2.88 (1) 2.52 (1) 2.28 (3) 2.10 (1) 2.00 (3) 1.70 (2).

3. Das Dihydrochlorid von I wurde aus 0.99 g I durch Auflösen in 10 ccm 1*n* HCl, Eindampfen und Auskochen des Rückstands mit absol. Alkohol in fast quantitat. Ausb. erhalten. Zers.-P. 320–325° (Rogers³⁾ 315–319°).

$C_{12}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$ (271.3) Ber. C 53.12 H 10.39 N 10.32

Gef. C 53.07 H 10.32 N 9.85

4. Das Dipikrat von I wurde durch Eintropfen der Lösung von 2.3 g Pikrinsäure in 50 ccm 50-proz. Alkohol in die Lösung von 0.99 g I in 30 ccm 50-proz. Alkohol nach eintägigem Stehenlassen in Form von gelben Nadeln vom Schmp. 252° (Zers.) erhalten. Rogers³⁾ gibt 248° an.

$C_{12}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ (656.6) Ber. C 43.90 H 4.90 N 17.07

Gei. C 44.14 H 4.75 N 17.16

5. *N,N'*-Diacetyl-1.8-diaza-cyclotetradecan: 1 g I wurde in 5 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, überschüss. Anhydrid durch Vakuumdestillation entfernt, der kristalline Rückstand in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausb. 1.1 g (78% d. Th.); Schmp. 110°. Die Verbindung ist überraschend leicht löslich in Wasser, ebenso in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{16}H_{30}O_2N_2$ (282.4) Ber. C 68.03 H 10.69 N 9.92 Gef. C 68.05 H 10.37 N 9.95

6. *N,N'*-Dibenzoyl-1.8-diaza-cyclotetradecan: Die Lösungen von 0.99 g I und 1.4 g Benzoylchlorid in je 10 ccm Tetrahydrofuran ließ man gleichzeitig in 20 ccm 10-proz. Kalilauge bei 90° unter lebhaftem mechanischem Umrühren eintropfen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert, der Ätherextrakt mit verd. Schwefelsäure,

dann mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol-Petroläther erhielten wir 1.8 g (89% d. Th.) bei 138° schmelzende farblose Kristalle, die in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

$C_{28}H_{34}O_2N_2$ (406.5) Ber. C 76.80 H 8.44 N 6.89 Gef. C 76.95 H 8.40 N 7.24

7. *N,N'*-Dimethyl-1.8-diaza-cyclotetradecan: Die Methylierung wurde nach der allgemeinen Methode von H. T. Clarke¹⁴⁾ mit Ameisensäure und Formaldehyd durchgeführt. Ausb. an dem sehr leicht wasserdampfächtigen, bei 44° schmelzenden tertiären Amin nach Umkristallisieren aus Methanol-Wasser 62% d. Th.; pK -Wert (20°): 9.24.

$C_{14}H_{30}N_2$ (226.4) Ber. C 74.25 H 13.38 N 12.37

Gef. C 74.14 H 13.48 N 12.5 Mol.-Gew. 238 (in Campher), 232 (dch. isotherme Dest. in Benzol)

8. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1.8-diaza-cyclotetradecan-dijodid: Die Lösung von 0.5 g der obigen Dimethylverbindung und 0.7 g CH_3J in 5 ccm Benzol wurde im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der krist. Rückstand in Methanol gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausb. 1.05 g (100% d. Th.). Verkohlt bei 310°.

$C_{16}H_{36}N_2J_2$ (510.2) Ber. C 37.65 H 7.12 N 5.49 J 49.75

Gef. C 37.93 H 7.64 N 5.57 J 49.93

9. *N,N'*-Dibenzyl-1.8-diaza-cyclotetradecan: 1.27 g Benzylchlorid, 0.99 g I und 0.57 g Kaliumhydroxyd wurden in 40 ccm Äthanol 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die aus der eingeeengten Lösung abfiltrierte und aus Äthanol umkristallisierte Verbindung schmolz bei 76°. Ausb. 1.3 g (69% d. Th.).

$C_{26}H_{38}N_2$ (378.5) Ber. C 82.50 H 10.09 N 7.40

Gef. C 82.34 H 9.75 N 7.50 Mol.-Gew. 401 (dch. isotherme Dest. in Benzol)

10. *N,N'*-Dinitroso-1.8-diaza-cyclotetradecan: I wurde, wie für Dimethylamin¹⁵⁾ beschrieben, nitrosiert (Ausb. 66% d. Th.). Die aus Äther-Petroläther erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 56°.

$C_{12}H_{24}O_2N_4$ (256.3) Ber. C 56.24 H 9.38 Gef. C 55.79 H 9.06

11. *N,N'*-Bis-[β -benzoyl-äthyl]-1.8-diaza-cyclotetradecan: I wurde mit Acetophenon und Formaldehyd in Analogie zu einer Vorschrift von C. Mannich und D. Lammering¹⁶⁾ umgesetzt. Aus dem dabei anfallenden Dihydrochlorid wurde die freie Mannich-Base durch Ausschütteln der wäßrig-alkalischen Suspension mit Tetrahydrofuran-Äther 1:1 in 52-proz. Ausbeute erhalten. Die aus Aceton umkristallisierten, gelborange schimmernden Plättchen schmolzen bei 139°.

$C_{36}H_{42}O_2N_2$ (462.7) Ber. C 77.88 H 9.09 N 6.05 Gef. C 77.65 H 9.38 N 6.20

12. Bis-[2.4-dinitrophenyl]-1.8-diaza-cyclotetradecan wurde durch Umsetzung äquivalenter Mengen von I, 2.4-Dinitrofluorbenzol und Natriumhydrogencarbonat in wäßrigem Aceton in 64-proz. Ausb. gewonnen. Das mit Wasser und Alkohol ausgekochte und aus Dimethylformamid umkristallisierte, in praktisch allen sonstigen Lösungsmitteln unlösliche Derivat schmolz bei 253°.

$C_{24}H_{30}O_8N_6$ (530.5) Ber. C 54.35 H 5.69 N 15.83 Gef. C 54.72 H 5.67 N 15.48

13. Mono-[2.4-dinitrophenyl]-1.8-diaza-cyclotetradecan: 2 g Diamin I und 1.5 g 2.4-Dinitrophenol-phenyläther wurden in 120 ccm Dimethylformamid und 40 ccm Wasser 9 Stdn. unter Rückfluß auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Filtrat mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und die ausfallende gelbliche Substanz aus Dimethylformamid-Wasser und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (33% d. Th.); Schmp. 138°.

$C_{18}H_{26}O_4N_4$ (364.4) Ber. C 59.35 H 7.74 N 15.37 Gef. C 58.96 H 7.86 N 15.15

¹⁴⁾ H. T. Clarke, H. B. Gillespie u. S. Z. Weisshaus, J. Amer. chem. Soc. 55, 4571 [1933]. ¹⁵⁾ H. H. Hatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 211 [1943].

¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3510 [1922].

Das Mono-DNP-Derivat von I wurde in Dimethylformamid gelöst und durch Versetzen mit verd. Salzsäure das hellgelbe Monohydrochlorid (Schmp. 214°) erhalten.

14. 1.8.15.22-Tetraaza-cyclooctakosan (IV): Das technische Gemisch der cyclischen Oligamide⁵⁾ wurde nach dem unter 2. beschriebenen Verfahren reduziert. Aus der mit 40-proz. Natronlauge alkalisch gemachten Lösung schied sich beim Erwärmen ein Öl an der Oberfläche ab, das beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrte, der mit Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und pulverisiert wurde. Die anhaftenden anorganischen Verunreinigungen störten den weiteren Trennungsgang nicht.

Aus 2 g dieses Reduktionsgemisches wurden durch Sublimation bei 110°/0.1 Torr das Aza-cycloheptan und die Hauptmenge von I (0.8 g) entfernt. Sublimation bei 150 bis 160°/0.1 Torr lieferte restliches I und IV (0.4 g), weitere fraktionierte Sublimation in einem kleinen Sublimationsapparat, dessen Kühlfinger mit Kohlensäureschnee-Aceton beschickt wurde, 150 mg chromatographisch reines, nach Umkristallisieren aus Aceton und Benzol-Petroläther bei 59–60° schmelzendes IV. R_F -Wert in SBA¹¹⁾ 0.15, in Kollidin-Lutidin 1:1 0.1.

$C_{24}H_{52}N_4 \cdot H_2O$ (414.7) Ber. C 69.50 H 13.12 N 13.51
Gef. C 69.70 H 12.97 N 13.38 Mol.-Gew. 431, 412
(in Campher), 417 (dch. isotherme Dest. in Benzol)

Netzebenenabstände im Kratky- und Debye-Scherrer-Diagramm von IV in Å (Intensitäten):

17.9 (5) 7.6 (1) 6.9 (2) 5.83 (3) 4.76 (10) 4.49 (2) 4.17 (8) 4.06 (4) 3.44 (4) 3.10 (5)
2.80 (1) 2.64 (1) 2.49 (1) 2.35 (3) 2.14 (2) 2.08 (2).

Verb. IV erhielten wir auch durch Reduktion des von E. Rexroth isolierten cycl. Tetramids der ϵ -Aminocaprinsäure V sowie des von F. Schmidt¹²⁾ aus wäßrigem Nylon-Extrakt gewonnenen, bei 245° schmelzenden Cycloamids VI nach Verfahren 2.

Das Tetrahydrochlorid von IV erhält man durch Auflösen in Äthanol, Versetzen mit alkohol. Salzsäure und Eindampfen. Zers.-P. etwa 305°.

$C_{24}H_{52}N_4 \cdot 4HCl$ (542.7) Ber. C 53.12 H 10.39 N 10.32 Gef. C 53.42 H 10.18 N 9.90

15. 1.8.15.22-Tetraaza-cyclooctakosan-tetrapikrat: Wurde in Analogie zu 4. hergestellt. Schmp. 201° (ohne Zers.).

$C_{24}H_{52}N_4 \cdot 4C_6H_5O_7N_3$ (1313.2) Ber. C 43.90 H 4.90 N 17.07
Gef. C 44.18 H 4.93 N 17.97

16. Tetrakis-DNP-1.8.15.22-tetraaza-cyclooctakosan: Lösungen von 100 mg IV in 5 ccm Äthanol, 90 mg $NaHCO_3$ in 10 ccm Wasser und 180 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 5 ccm Äthanol wurden vereinigt, die nach einiger Zeit ausgeschiedenen gelben Kriställchen abfiltriert und mehrmals aus Dimethylformamid-Äthanol umgefällt. Ausb. 140 mg (53% d. Th.); Schmp. 157°, Absorptionsmaximum 386 μ .

$C_{48}H_{63}O_{16}N_{12}$ (1061.1) Ber. C 54.35 H 5.69 N 15.83 Gef. C 54.68 H 5.50 N 15.65

17. Tetrabenzoyl-1.8.15.22-tetraaza-cyclooctakosan wurde nach 6. hergestellt. Die aus Essigester umkristallisierte, farblose Verb. schmilzt bei 117° unzersetzt.

$C_{52}H_{68}O_4N_4$ (813.1) Ber. C 76.80 H 8.44 N 6.89 Gef. C 76.53 H 8.44 N 6.93