

und das Lösungsmittel abgedampft. Die Sublimation liefert bei 170–210° (Ölbad)/0.01 Torr am Kühlzapfen zunächst eine stark klebrige Haut, die entfernt wird. Im weiteren Verlauf bildet sich ein Beschlag, der beim Anreiben mit n-Propanol krist. wird. Ausb. 50 mg (3.4 % d. Th.). Nach 4maligem Umkristallisieren aus n-Propanol erhält man blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 176–177°. Der Misch-Schmp. mit dem aus XI b gewonnenen Produkt ist ohne Depression; mit dem Vergleichspräparat der Hoffmann-La Roche AG. liegt der Misch-Schmp. bei 175–176.5°.

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.81 H 6.43

b) Zu der Lösung von 4 g Natrium in 60 ccm Äthanol gibt man 1 g unreinen Ester XV und erhitzt im Ölbad (170°) 18 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird die Hälfte des Äthanol abdestilliert, 50 ccm Wasser zugesetzt, abgekühlt und Unverseiftes mit etwa 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus der wäbr.-alkalischen Lösung entfernt man die Ätherspuren durch Erhitzen und säuert nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure vorsichtig an. Dabei fällt eine graubraune Substanz an, die gewaschen und getrocknet wird. Ausb. 0.4 g. Die Gesamtmenge wird mit einer kleinen Spatelspitze 30-proz. Pd/Kohle $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 300–320° (Salzbad) erhitzt. Dann wird in Benzol aufgenommen, von der Pd/Kohle abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und im Ölbad bei 180–220°/0.01 Torr sublimiert. Das zähe, braune Sublimat wird beim Anreiben mit n-Propanol krist. und wird hieraus 3mal umkristallisiert. Ausb. 27 mg (3.5 % d. Th.). Schmp. 175–176°. Der Misch-Schmp. mit dem Vergleichspräparat der Hoffmann-La Roche AG. zeigt keine Depression.

$C_{21}H_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.34 H 5.95

HELMUT ZAHN und HERBERT SPOOR¹⁾

Zur Kenntnis der Cyclo-oligo-hexamethylenamine²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 19. Januar 1959)

Die cyclischen Amine $\square[(CH_2)_6 \cdot NH]_n$, $n = 3, 5$ und 6 , wurden durch Reduktion eines eingedampften Extraktes von Polycaprolactam mit $LiAlH_4$ und Vakuumdestillation, kombiniert mit multiplikativer Verteilung, gewonnen. Die Amine mit $n = 5$ und 6 bilden sehr stabile Dihydrate. Schmelzpunkte und Löslichkeiten alternieren.

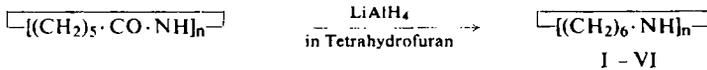
In einer früheren Arbeit³⁾ war die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von cyclischen Oligomeren des Caprolactams, die in wäßrigen Extrakten von technischen

¹⁾ Jetzt Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

²⁾ Teil der Dissertat. H. SPOOR, Univ. Heidelberg 1957; vgl. Vortragsbericht Angew. Chem. **69**, 270 [1957]; XIV. Mitteil. über Oligomere; XIII. Mitteil.: H. ZAHN und P. SCHÄFER, Chem. Ber. **92**, 736 [1959].

³⁾ H. ZAHN und H. SPOOR, Chem. Ber. **89**, 1296 [1956].

Caprolactampolymerisaten enthalten sind, zu den entsprechenden cyclischen Aminen beschrieben worden:



Es war gelungen, aus den Reduktionsgemischen die Glieder mit $n = 1, 2$ und 4 durch fraktionierende Hochvakuumdestillation zu gewinnen. Nunmehr konnten auch die Amine mit $n = 3, 5$ und 6 isoliert und charakterisiert werden.

Im folgenden werden die einzelnen cyclischen Amine mit römischen Ziffern bezeichnet:

- I - Aza-cyclo-heptan ($n = 1$)
- II - 1.8-Diaza-cyclo-tetradecan ($n = 2$)
- III - 1.8.15-Triaza-cyclo-heneicosan ($n = 3$)
- IV - 1.8.15.22-Tetraaza-cyclo-octacosan ($n = 4$)
- V - 1.8.15.22.29-Pentaaza-cyclo-pentatriacontan ($n = 5$)
- VI - 1.8.15.22.29.36-Hexaaza-cyclo-dotetracontan ($n = 6$)

1. ISOLIERUNG DER CYCLISCHEN AMINE

Das Reduktionsprodukt des cyclischen Triamids der ϵ -Amino-capronsäure (III)⁴⁾ erhielten wir aus dem von Caprolactam⁵⁾ befreiten technischen Heißwasserextrakt durch Reduktion mit LiAlH₄. Aus dem Reduktionsgemisch konnte III durch fraktionierte Destillation als Monohydrat vom Schmp. 42° erhalten werden.

Bei den Ringen mit $n > 4$ versagte die fraktionierende Destillation, weil bei den notwendigen hohen Temperaturen Zersetzung eintrat. Die Trennung gelang durch multiplikative Verteilung mit einem Lösungsmittelsystem aus Wasser (50), Methanol (50)/Benzol (45), n-Heptan (55) in einer vollautomatischen, 200stufigen Verteilungsbatterie nach F. A. v. METZSCH⁶⁾. In einem Ansatz wurden jeweils 10 g reduzierter Heißwasserextrakt, aus dem zuvor die leichtlöslichen Amide mit $n = 1$ und 3 mit Aceton extrahiert worden waren⁷⁾, über 500 Stufen nach dem Verfahren der einphasigen Entnahme der Oberphase verteilt⁸⁾. Durch Papierchromatographie in SBA⁹⁾ (vgl. Abbild. 1) bei verschiedenen Stufenzahlen konnte die Auftrennung verfolgt werden. Die Verteilungszahlen

$$G = \frac{r_{\max}}{n - r_{\max}} \quad (n = \text{Gesamtzahl der erreichten Verteilungsstufen, } r_{\max} = \text{Nummer}$$

4) H. ZAHN und H. SPOOR, Angew. Chem. **68**, 616 [1956].

5) Von den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, freundlicherweise überlassen.

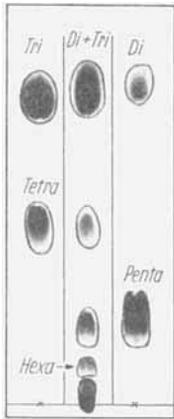
6) Chemie-Ing.-Techn. **25**, 66 [1953].

7) Dieser zweite Heißwasserextrakt war uns von der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, freundlicherweise überlassen worden.

8) Zur Methodik der multiplikativen Verteilung vgl. E. HECKER, Verteilungsverfahren im Laboratorium, Verlag Chemie, Weinheim 1955.

9) SBA - sek.-Butanol/Ameisensäure/Wasser - 75:15:10.

10) H. ZAHN und E. REXROTH, Z. analyt. Chem. **148**, 181 [1955].



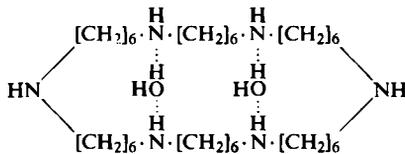
Abbild. 1. Durchlaufpapierchromatogramm, absteigend 4 Tage mit SBA⁹⁾ entwickelt. Angefärbt nach der Chlormethode¹⁰⁾. In der Mitte aufgetragen: Reduzierter Methanolextrakt von Polycaprolactam. Links: III + IV (hier mit Tri und Tetra bezeichnet), rechts: II + V

der Fraktion, auf die das Maximum der Verteilungskurve fällt) der Amine für das verwendete System liegen bei 5.6 (II), 0.67 (IV), 0.50 (V) und 0.36 (VI). Da sich die Verteilungskurven von V und VI nach 500 Stufen noch etwas überlappten, wurden nur die reinsten Fraktionen eingedampft und die Amine aus Äther kristallisiert. Es wurden die bei 45° bzw. 67° schmelzenden Dihydrate von V und VI erhalten. Die Konstitution der Amine wurde auch durch Reduktion der von H. ZAHN und H. DETERMANN¹¹⁾ synthetisierten cyclischen Caprolactam-Oligomeren bestätigt, wobei die gleichen Verbindungen entstanden.

2. EIGENSCHAFTEN DER CYCLISCHEN AMINE

Wie schon erwähnt, kristallisieren III und IV mit je 1, V und VI mit je 2 H₂O. III geht bereits bei Raumtemperatur im Exsikkator über KOH in ein wasserfreies, viskoses Öl über, das an der Luft wieder Wasser aufnimmt und fest wird. Die höheren Ringe verlieren ihr Wasser bei Raumtemperatur auch mit den schärfsten Trockenmitteln nicht, sondern geben es erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ab.

Da ähnlich stabile Hydrate von offenkettigen Aminen nicht bekannt sind, liegen hier wahrscheinlich molekulare Einschlußverbindungen vor, welche durch Wasserstoffbrücken stabilisiert sind:



II kann kein Wasser einlagern, weil der Ring zu klein ist, während in III wohl 1 H₂O eingeschlossen ist, dieses Hydrat aber wegen der starken Unsymmetrie des Moleküls nicht durch eine doppelte Wasserstoffbrücke stabilisiert werden kann.

Für das Vorliegen von Wasserstoffbindungen in den Hydraten sprechen auch die IR-Spektren, deren NH-Bande viel weniger intensiv als beim wasserfreien II auftritt.

Die röntgenographische Untersuchung in einer bis etwa 200 Å auflösenden KRATKY-Kammer¹²⁾ ergab Langperioden (vgl. Tabelle), die bei IV und V annähernd, bei VI

Eigenschaften der Amine $\left[\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{NH} \right]_n$

n	Mol. Kristallwasser	Schmp. °C	p _K in 50-proz. Äthanol	Größter Netzebenenabstand in Å	Pikrat Schmp. °C	Benzoylderivat Schmp. °C
2	-	72	8.53	7.8	252	138
3	1	42	8.73	10.6	165	fl.
4	1	60	8.58	17.8	201	117
5	2	45	8.66	22.3	101	-
6	2	67 -68	8.54	31.5	-	-

genau mit der Moleküllänge übereinstimmen, wenn man gestreckte Doppelkettenform annimmt. II kristallisiert aus Aceton in zentimeterlangen, prismatischen, mono-

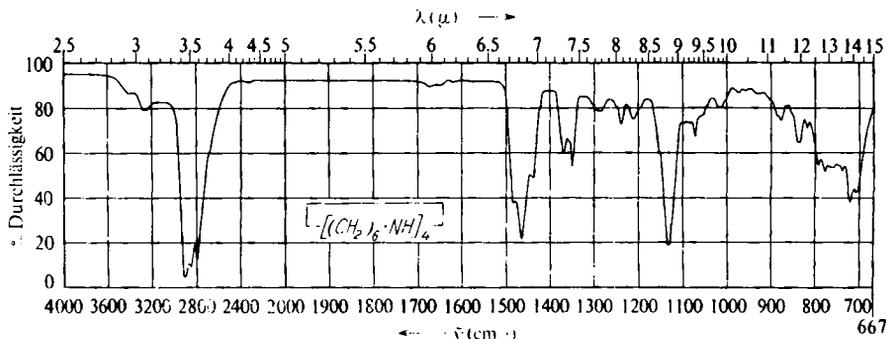
¹¹⁾ Chem. Ber. **90**, 2176 [1957].

¹²⁾ O. KRATKY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 49 [1954].

klinen Nadeln. Die 4 Moleküle enthaltende Elementarzelle ($d = 1.002 \text{ g/cm}^3$) hat folgende Abmessungen¹³⁾: $c_0 = 10.20 \text{ \AA}$, $b_0 = 15.33 \text{ \AA}$, $a_0 = 9.006 \text{ \AA}$, $\beta = 112^\circ 41'$.

Die Reihe der Schmelzpunkte zeigt, ebenso wie die der Löslichkeiten, ein Alternieren. Die ungeradzahliges Glieder schmelzen tiefer und sind leichter löslich als die benachbarten, symmetrischen geradzahliges.

Die IR-Spektren von III, IV, V und VI sind fast identisch (vgl. als Beispiel Abbild. 2) und unterscheiden sich von II³⁾ durch ihre Linienarmut. Die auftretenden Absorptionsbanden sind der C—H-Valenzschwingung (2800—2950/cm), der C—H-Deforma-



Abbild. 2. IR-Spektrum von 1.8.15.22-Tetraaza-cyclo-octacosan-monohydrat, gepreßt in KBr
tionsschwingung (1440—1490/cm), der N—C-Valenzschwingung (um 1135/cm)¹⁴⁾ und der N—H-Valenzschwingung (um 3260/cm) zuzuordnen¹⁵⁾. Die relativ geringe Intensität der N—H-Bande ist eine bei sekundären, aliphatischen Aminen allgemein beobachtete Erscheinung¹⁶⁾.

Nach Deuterierung der Amine (Erhitzen mit D₂O in absol. Tetrahydrofuran) trat im Spektrum eine neue Bande bei 2350/cm auf, was für die N—D-Valenzschwingung vorausberechnet war¹⁾. Bei den acetylierten und methylierten Aminen ist die C—N-Absorption nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

Zur weiteren Charakterisierung der Amine wurden einige Pikrate, Benzoyl-, Methyl- und Jodmethylat-Derivate dargestellt.

Mit Hilfe der in dieser und den früheren Mitteilungen beschriebenen cyclischen Amine kann man Extrakte von technischen Polycaprolactampräparaten quantitativ analysieren. Der Extrakt wird hierzu reduziert und die einzelnen Amine papierchromatographisch isoliert und mit einer modifizierten Chlormethode¹⁷⁾ bestimmt.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, dem FORSCHUNGSKURATORIUM GESAMTTEXTIL, Frankfurt a. M., und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

¹³⁾ H. v. DIETRICH, H. ZAHN und H. SPOOR, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 468 [1957].

¹⁴⁾ H. v. DIETRICH, H. ZAHN und H. SPOOR, Z. Naturforsch. **12b**, 665 [1957].

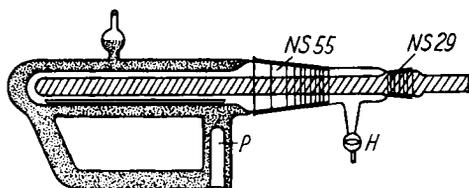
¹⁵⁾ Vgl. L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

¹⁶⁾ R. A. RUSSELL und H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 483.

¹⁷⁾ H. SPOOR und H. ZAHN, Z. analyt. Chem., in Vorbereitung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. 1.8.15-Triaza-cyclo-heneicosan (III): Aus eingedampftem technischem Heißwasserextrakt von Polycaprolactam wurde die Hauptmenge des Caprolactams bei etwa 130°/0.5 Torr abdestilliert. Den Rückstand, der nach dem Abkühlen erstarrte (10 % des Ausgangsmaterials), reduzierte man mit LiAlH_4 wie beschrieben³⁾. Der nach Abdampfen des Tetrahydrofurans verbleibende Rückstand wurde einer fraktionierenden Kurzwegdestillation unterworfen (Abbild. 3). Die Apparatur wurde aus einer großen Trockenpistole erhalten. An



Abbild. 3. Apparatur zur fraktionierenden Kurzwegdestillation

den seitlichen, großen Schliff (NS 55) war ein kleinerer (NS 29) angesetzt, durch den ein langer, wasserdurchflussener Kühlfinger eingeführt und während der Destillation gedreht werden konnte. Die Substanz wurde in einem dünnwandigen Schiffchen ausgebreitet und seitlich eingeschoben. Man konnte durch den Hahn H evakuieren und mit der Heizpatrone P beheizen. In dem Heizmantel befand sich hochsiedendes Paraffinöl.

In dieser Apparatur wurde das Reduktionsprodukt zur Entfernung von II und von I bei 0.5 Torr auf 120° erhitzt. Nachdem bei dieser Temperatur die Destillationsgeschwindigkeit sehr langsam geworden war, wurde der Kühlfinger gereinigt und der Rückstand im gleichen Vakuum auf 145—150° erwärmt. Dabei schied sich III, verunreinigt mit II und IV, am Kühlfinger ab. Das zähflüssige Destillat wurde unter den gleichen Bedingungen noch dreimal fraktioniert, wobei jedesmal die Mittelfraktion für den weiteren Trennungsgang Verwendung fand. Das erhaltene Produkt wurde an feuchter Luft unter Wasseraufnahme fest. Man extrahierte mit peroxydfreiem, wassergesättigtem Äther. III kristallisierte aus der konzentrierten Lösung in großen, farblosen Quadern vom Schmp. 42°. Aus 110 g eingedampftem Heißwasserextrakt wurden 1.3 g reines III isoliert. Da III im Vakuumexsikkator über KOH Wasser verliert und flüssig wird, wurde zur Analyse im nicht evakuierten Exsikkator über Natriumsulfat stehengelassen, wobei das Kristallwasser nicht entzogen wird.

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (315.5) Ber. C 68.52 H 13.10 N 13.32 Gef. C 68.70 H 13.30 N 13.24

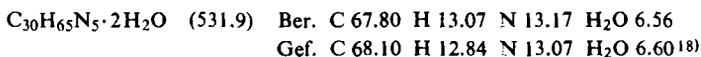
Mol.-Gew.: 325, 296, 310 (nach RAST in Campher); 301, 339 (durch isotherme Dest. in Benzol).

Netzebenenabstände in Å: (Intensitäten geschätzt, 10 = stärkster Reflex) 10.6(2); 9.6(3); 8.17(3); 6.68(2); 5.82(2); 5.41(4); 4.99(10); 4.96(3); 4.52(8); 4.43(2); 3.94(9); 3.60(4); 3.18(1); 2.95(1); 2.74(4); 2.22(2); 2.11(2); 2.00(3); 1.81(1).

2. 1.8.15.22.29-Pentaaza-cyclo-pentatriacontan (V) und 1.8.15.22.29.36-Hexaaza-cyclo-dotetracontan (VI): V und VI wurden durch Gegenstromverteilung eines Gemisches erhalten, das man durch Reduktion von eingedampftem, acetoneextrahiertem Polycaprolactam-Extrakt gewonnen hatte und das in der Hauptsache nur noch cyclisches Di-, Tetra-, Penta- sowie sehr wenig Hexamid der ϵ -Amino-capronsäure enthielt. 10 g solchen Reduktionsproduktes wurden in die ersten 6 Röhrcchen einer 200stufigen, v. METZSCHEN Verteilungs-

batterie⁶⁾ gegeben und in dem System Methanol (50), Wasser (50)/Benzol (45), n-Heptan (55) verteilt (in Klammern Volumenteile Lösungsmittel).

Nachdem der Grundprozeß der Verteilung durchgeführt war und die Oberphase das letzte Röhrchen erreicht hatte, wurden die aus dem letzten Röhrchen auslaufenden Oberphasen aufgefangen. Nach 500 Stufen war die Trennung so weit fortgeschritten, daß der größte Teil der einzelnen Bestandteile des Reduktionsgemisches in reiner Form vorlag. II war weit vorausgewandert und hatte die Apparatur verlassen. Auch ein Teil von IV war übergelaufen und getrennt aufgefangen worden. Das Maximum von IV war im Röhrchen 200, das von V im Röhrchen 166 und das von VI im Röhrchen 132. Die papierchromatographisch als einheitlich erkannten Fraktionen wurden i. Vak. vorsichtig eingedampft und die festen Rückstände aus Äther in der für III beschriebenen Weise umkristallisiert. Durch einen Trennungsgang mit 10 g Ausgangsmaterial konnte man 4,4 g II, 1,4 g IV, 0,9 g V und etwa 15 mg VI gewinnen. Das *Dihydrat von V* schmilzt bei 45°, das *von VI* bei 67–68°.



Mol.-Gew.: 565, 501, 540 (in Campher); 482, 504 (durch isotherme Dest. in Benzol).

Netzebenenabstände in Å (Intensitäten geschätzt): 22.3(2); 10.9(4); 7.14(3); 5.66(3); 5.39(2); 5.16(3); 4.65(10); 4.29(7); 4.18(2); 3.60(7); 2.83(5); 2.32(3); 2.18(2); 2.12(2).

$\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (632.1) Ber. C 68.52 H 13.10 N 13.32 Gef. C 68.41 H 12.59 N 13.35

Mol.-Gew.: 645, 685, 613 (in Campher); 613, 648 (durch isotherme Dest. in Benzol).

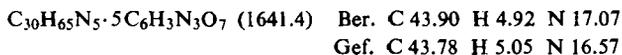
Netzebenenabstände in Å (Intensitäten geschätzt): 31.5(3); 5.32(4); 5.14(3); 4.81(10); 4.61(3); 4.17(8). (Von dieser Verbindung wurde nur eine Kratky-Aufnahme, keine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht!).

Die folgenden Aminderivate wurden in Analogie zu den entsprechenden Derivaten von II³⁾ hergestellt.

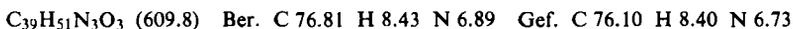
3. *III-Tripikrat*: Gelber, feinkristalliner Niederschlag vom Schmp. 165°.



4. *V-Pentapikrat*: Gelbes Kristallpulver vom Schmp. 99–101°.



5. *Tribenzoylderivat von III*: Farbloser, viskoser Sirup.



6. *Tetramethylderivat von IV*: Hochviskoses, farbloses Öl. Ausb. 65 % d. Th.



7. *Das Tetraajodmethylat von IV* kann wasserfrei und mit 2 Moll. Kristallwasser erhalten werden. Zerreibt man die wasserfreie Substanz an der Luft, so wird sie schmierig und darauf wieder fest: Die wasserfreie Verbindung löst sich zunächst in Wasser, welches aber gleich als Kristallwasser gebunden wird. Unter dem Schmelzpunktmikroskop zeigt die wasserhaltige Substanz folgende Eigentümlichkeit: Sie verflüssigt sich bei etwa 125° (wobei sie sich im eigenen Kristallwasser löst), wird anschließend wieder fest (während das Wasser verdampft), färbt sich ab 250° dunkel und schmilzt bei etwa 280° unter Zers. Zur Analyse wurde die wasserhaltige Verbindung im nicht evakuierten Exsikkator über Natriumsulfat getrocknet, wobei das Kristallwasser nicht entzogen wird.



¹⁸⁾ Nach K. FISCHER, Angew. Chem. 48, 394 [1935].