

und Entwicklung eines Gases auf. Nach 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde mit Benzol verdünnt und mit Alkohol und dann mit Salzsäure versetzt. Nach Zugabe von Äther wurde die organische Phase mit Natronlauge ausgezogen und eingengt: 2.23 g (89.8% d. Einsatzes) Phenylester wurden wiedergewonnen. Die alkalische Phase schied nach dem Ansäuern 0.11 g *p*-Thiokresol aus (8.9% d. Th.).

Bei Einwirkung von 10 mMol Triisobutylaluminium auf 10 mMol Phenyl-*p*-toluolsulfonat in 10 ccm Benzol bei Siedetemperatur wurden 96% des Esters zurückgewonnen.

CLAU BERTHER

Einseitige Verseifung von Dinitrilen und Hydrierung der entstandenen ω -Cyan-Säureamide

Aus den Forschungslaboratorien der Holzverzuckerungs AG., Domat/Ems (Schweiz)

(Eingegangen am 20. Mai 1959)

Es wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, aliphatische und aromatische Dinitrile mit Hilfe von Ionenaustauschern einseitig zu verseifen. Die entstehenden Cyancarbonsäureamide werden zur Herstellung von Aminosäuren, Lactamen und Iminodicarbonsäuren verwendet.

Es ist bekannt, daß Adipinsäure-dinitril mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge in Aceton zu δ -Cyan-valeriansäure-amid verseift werden kann¹⁾. Nach H. F. PIEPENBRINK²⁾ sowie S. M. MCELVAIN und R. D. MULLINEAUX³⁾ können Cyancarbonsäureester hergestellt werden, indem man Dinitrile mit der berechneten Menge Salzsäure und Äthanol bei 0° behandelt. Dabei entstehen vorerst die Hydrochloride der Cyaniminoester, die mit Wasser in die Cyancarbonsäureester übergeführt werden können.

Wir haben nun gefunden, daß aliphatische Dinitrile, deren funktionelle Gruppen durch mehr als eine Methylengruppe getrennt sind, und aromatische Dinitrile, deren Nitrilgruppen nicht in *o*-Stellung zu einander stehen, mit Hilfe von Ionenaustauschern einseitig verseift werden können. Man erhält dabei in guter Ausbeute Cyancarbonsäure-amide neben kleineren Anteilen an Cyancarbonsäuren und Diamiden. Die Umsetzung wird mit einem stark basischen Ionenaustauscher bei 60–95° durchgeführt. Soweit es die Löslichkeiten der Dinitrile erlauben, wird in wäßriger Lösung oder in wäßriger Emulsion gearbeitet. Gute Resultate werden erzielt, wenn die wasserunlöslichen Nitrile in Pyridin gelöst werden und das Gemisch mit solchen Mengen Wasser versetzt wird, daß gerade noch eine klare Lösung vorhanden ist. Zur Aufarbeitung filtriert man den Austauscher ab, wäscht mit heißem Wasser nach und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Dabei muß darauf Rücksicht genommen werden, daß besonders die niedrigen Homologen der aliphatischen Dinitrile erheblich wasserdampfflüchtig

¹⁾ R. H. WILEY und H. S. MORGAN, J. org. Chemistry **15**, 800 [1950].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **572**, 89 [1951]. ³⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1812 [1952].

sind. Der Rückstand wird nach üblichen Methoden aufgearbeitet. Folgende Dinitrile wurden verseift:

a) <i>Aliphatische Dinitrile</i>	b) <i>Aromatische und andere Dinitrile</i>
Adipinsäure-dinitril	Terephthalsäure-dinitril
Pimelinsäure-dinitril	Isophthalsäure-dinitril
Korksäure-dinitril	<i>p</i> -Phenylendiessigsäure-dinitril
Glutarsäure-dinitril	2.6-Dicyan-pyridin
Bernsteinsäure-dinitril	
Sebacinsäure-dinitril	

β,β' -Dicyan-diäthyläther⁴⁾, Bis- $[\beta$ -cyan-äthyl]-amin⁵⁾ und Bis- $[\beta$ -cyan-äthyl]-sulfid⁶⁾ konnten nach der angegebenen Methode nicht einseitig verseift werden. Im Falle der Amino- und Sulfid-Verbindung wurden nur die Diamide gefunden, während der Äther das β -Hydroxy-propionsäure-amid ergab.

IONENAUSTAUSCHER

Zur Verseifung eignen sich nur Austauscher mit stark basischen Wirkgruppen, wie z. B. Amberlite IRA 400⁷⁾, Permutit ESB⁸⁾ und Dowex 19⁹⁾. Um in nützlicher Frist einen vernünftigen Umsatz zu erreichen, muß bei Temperaturen von 60–95° gearbeitet werden. Dies setzt genügend beständige Austauscher voraus. Eigene Versuche und Angaben in der Literatur¹⁰⁾ zeigen, daß Anionenaustauscher, die auf Polystyrolbasis aufgebaut sind, diese Temperaturen über viele Versuche ohne weiteres vertragen. Permutit ESB hält nach Werksgarantie Temperaturen von 70° über unbegrenzte Dauer aus. Die aktiven Zentren der stark basischen Harze sind quartäre Ammoniumbasen. Damit die Verseifung vor sich gehen kann, müssen die Nitrilgruppen bis in die Poren der Austauscher gelangen können. Über deren genaue Größe sind bis heute keine sicheren Angaben bekannt. Man nimmt an, daß sie zwischen 10 und 100 Å liegt. Der Vernetzungsgrad kann als Anhaltspunkt dafür angenommen werden. Ein hoher Wert zeigt relativ kleine Poren an, während bei niedrigem Vernetzungsgrad die Porengröße zunimmt. Die Polystyrolaustauscher sind meistens mit Divinylbenzol vernetzt, normalerweise mit etwa 10%^{*)}. Die Resultate ließen anfänglich vermuten, daß die Porengröße für die einseitige Verseifung verantwortlich sei. Terephthalsäure-dinitril läßt sich nämlich mit zu 10% vernetztem Amberlite IRA 400 in Wasser nicht verseifen, während an Permutit ESB mit 3-proz. Vernetzung die Reaktion in gewünschter Richtung erfolgt. Arbeitet man jedoch in Pyridin/Wasser, so kann auch mit Amberlite IRA 400 einseitig verseift werden. Ebenso wurde kein klarer Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Umsatz oder Ausbeute an Diamid gefunden. Ein eindeutiger Beweis für die Abhängigkeit der Reaktion von der Porengröße konnte somit nicht erbracht werden. Bildet sich neben dem Cyancarbon-

*) Kleinere Vernetzungsgrade werden von der Lieferfirma auf Bestellung angefertigt.

4) H. A. BRUSON und T. W. RIENER, J. Amer. chem. Soc. **65**, 26 [1943].

5) Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 93.

6) L. L. GERSHBEIN und C. D. HURD, J. Amer. chem. Soc. **69**, 241 [1947].

7) ROHM AND HAAS COMP., Philadelphia 5 (Pa.), USA.

8) PERMUTIT AG., Berlin-Schmargendorf, Auguste-Viktoria-Str. 62.

9) DOW CHEMICAL INTERNATIONAL LTD., Midland (Mich.).

10) R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **1951**, 1088.

säureamid noch Cyancarbonsäure, so wird diese von der basischen Gruppe des Harzes gebunden und kann durch Ablösen mit einer Base oder Säure isoliert werden. Die Cyancarbonsäure wurde jedoch nur als Nebenprodukt bei der Verseifung von Adipinsäure-dinitril eindeutig isoliert und identifiziert.

HYDRIERUNG DER CYANCARBONSÄURE-AMIDE

Bei der Hydrierung entstehen je nach der Länge der Kohlenstoffkette der Cyancarbonsäure-amide und den angewandten Bedingungen Aminocarbonsäure-amide, die leicht zu den Aminosäuren verseift werden können, oder bei gleichzeitigem Ringschluß unter Abspaltung von Ammoniak die Lactame der entsprechenden Aminocarbonsäuren. Daneben wurden meistens auch die sekundären Aminoverbindungen, nämlich die ω . ω' -Imino-dicarbonsäure-diamide gefunden, deren Ausbeute je nach der Hydrierung zugegebenen Menge Ammoniak variiert.

β -Cyan-propionsäure-amid und γ -Cyan-buttersäure-amid weisen bei der Hydrierung eine sehr starke Ringschlußtendenz auf. Schon bei relativ milden Bedingungen, d. h. bei 80°, 100 at Wasserstoffdruck, Raney-Nickel als Katalysator und Ammoniak in Dioxan, können 30–40% Butyrolactam resp. Valerolactam erhalten werden. Bei 200–220° erhält man die Lactame in 85–90-proz. Ausbeute.

δ -Cyan-valeriansäure-amid gibt bei 80° 80–90% ϵ -Amino-capronsäure-amid neben 3–5% ϵ . ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid. Reduziert man in Abwesenheit von Ammoniak, so kann man bis 60% des sek. Amins erhalten. Nach W. REPPE¹¹⁾ resultiert schon bei 100–120° bei der Hydrierung von δ -Cyan-valeriansäure-äthylester Caprolactam. Bei dem Säureamid müssen offenbar energischere Bedingungen angewandt werden. So schließt ϵ -Amino-capronsäure-amid nach P. SCHLACK¹²⁾ erst bei 290° mit Kaliumhydroxyd zur Hauptsache den Ring. Nach unseren Versuchen ist der Ringschluß offensichtlich stark von der Temperatur abhängig. Hydriert man bei 220°, so erhält man 80% Caprolactam, 10% ϵ -Amino-capronsäure-amid und 3–5% ϵ . ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid. Bei 150° ist das Verhältnis Lactam : Aminamid 5:4. In Abwesenheit von Ammoniak treten sofort beträchtliche Mengen (55–60%) an ϵ . ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid auf. Die gleichen Resultate werden erhalten, wenn ϵ -Amino-capronsäure-amid in Dioxan mit Ammoniak und Stickstoff auf die entsprechenden Temperaturen erhitzt wird.

ϵ -Cyan-capronsäure-amid gibt bei der Hydrierung bei 80° 73% ω -Amino-önanthsäure-amid und kleine Anteile ω . ω' -Imino-diönanthsäure-diamid. Ein Ringschluß tritt auch bei Temperaturen über 200° in Übereinstimmung mit der Theorie der Ringschlußtendenz nicht auf. Hydriert man ϵ -Cyan-capronsäure-amid oder ω -Cyan-önanthsäure-amid nach den erwähnten Reaktionsbedingungen, jedoch ohne Ammoniak, so kann man 50–60% ω . ω' -Imino-diönanthsäure-diamid resp. ω . ω' -Imino-dicaprylsäure-diamid erhalten.

p- und *m*-Cyan-benzoesäure-amid lassen sich zu *p*- resp. *m*-Aminomethyl-benzoesäure-amid hydrieren. Die entsprechenden freien Säuren sind vorzügliche Komponenten zur Herstellung von Mischpolyamiden.

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 765 203 (nicht registriert).

¹²⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 859 015; C. 1954, 1349.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

a) Verseifungen

δ-Cyan-valeriansäure-amid: 25 g *Adipinsäure-dinitril* werden in 150ccm Wasser emulgiert und bei 85° während 2 Stdn. mit 175ccm frisch aktiviertem Amberlite IRA 400 verseift. Darauf wird heiß filtriert, 2mal mit 100ccm heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 250ccm Essigester aufgenommen, vom ausgefallenen Adipinsäure-diamid (1 g, Schmp. 218°) filtriert, der Essigester abgedampft und das Rohprodukt i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Umsatz: 60%, Ausb. 14.5 g *δ-Cyan-valeriansäure-amid* (80% d. Th.), Sdp.₁ 175°, Schmp. 64–65°.

$C_6H_{10}N_2O$ (126.1) Ber. C 57.11 H 7.99 N 22.21 Gef. C 57.23 H 7.77 N 22.05

Durch Ablösen des Harzes mit 2*n* NaOH kann 1 g *δ-Cyan-valeriansäure* gewonnen werden. Sdp.₁ 140°. (Bei hohen Badtemp. tritt Zers. in Adipinsäure und Adipinsäure-dinitril auf.)
Benzylisothiuroniumsalz:

$C_8H_{11}N_2S[C_6H_8NO_2]$ (293.3) Ber. C 57.32 H 6.53 N 14.33 Gef. C 57.20 H 6.65 N 14.17

ε-Cyan-capronsäure-amid: 30 g *Pimelinsäure-dinitril* werden während 3 Stdn. mit 150ccm Amberlite IRA 400 und 200ccm Wasser bei 90° mit dem Vibromischer aufgewirbelt. Man erhält dabei 4.5 g nicht umgesetztes Dinitril, 4.0 g *Pimelinsäure-diamid* (Schmp. 172°) und 20.5 g *ε-Cyan-capronsäure-amid*. Sdp._{0,9} 172–175°, Schmp. 89–91° (aus Essigester/Äther). Umsatz: 85%, Ausb. 74% d. Th.

$C_7H_{12}N_2O$ (140.1) Ber. C 59.97 H 8.63 N 19.99 Gef. C 60.25 H 8.78 N 20.28

ω-Cyan-önanthsäure-amid: 25 g *Korksäure-dinitril* werden während 3 Stdn. mit Amberlite IRA 400 verseift. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge können 3.8 g *Korksäure-diamid* (Schmp. 216°) isoliert werden. Der Rückstand wird i. Vak. durch Destillation fraktioniert. Dabei werden 10.8 g nicht umgesetztes Dinitril und 11.8 g *ω-Cyan-önanthsäure-amid* erhalten. Sdp._{0,3} 155–160°, Schmp. 76°. Umsatz: 64%, Ausb. 53.2% d. Th.

$C_8H_{14}N_2O$ (154.2) Ber. C 62.30 H 9.15 N 18.17 Gef. C 62.06 H 9.00 N 18.48

Durch Ablösen des Harzes mit 2*n* NaOH können noch 0.6 g einer sauren Substanz gewonnen werden, die aber nicht mit Sicherheit als *ω-Cyan-önanthsäure* identifiziert wurde.

γ-Cyan-buttersäure-amid: 47 g *Glutarsäure-dinitril* werden mit Amberlite IRA 400 nach der üblichen Methode verseift. Erhalten werden 10.5 g *γ-Cyan-buttersäure-amid*. Sdp._{0,5} 150–162°, Schmp. 68–69° (Lit.¹³); 69°).

β-Cyan-propionsäure-amid: 50 g *Bernsteinsäure-dinitril* werden bei 80° während 2½ Stdn. verseift. Durch normale Aufarbeitung erhält man 9.5 g *Bernsteinsäure-diamid* (Schmp. 255°), 30 g nicht umgesetztes Dinitril und 8.7 g *β-Cyan-propionsäure-amid*. Sdp.₁ 155–160°, Schmp. 94° (Lit.¹⁴); 97°). Umsatz: 60%, Ausb. 36.3% d. Th.

ω-Cyan-pelargonsäure-amid. 5 g *Sebacinsäure-dinitril* werden mit 50ccm Amberlite IRA 410 bei 90° während 3 Stdn. verseift. Dabei resultiert bei einem Umsatz von 30% 1 g *ω-Cyan-pelargonsäure-amid*. Schmp. 72° (umkr. aus Essigester) Ausb. 60.1% d. Th.

$C_{10}H_{18}N_2O$ (182.2) Ber. C 65.89 H 9.96 N 15.37 Gef. C 65.79 H 10.0 N 15.29

p-Cyan-benzamid: 50 g *Terephthalsäure-dinitril*, gelöst in 1500ccm Pyridin, werden mit 950ccm Wasser versetzt. Unter gutem Rühren wird mit 100ccm aktiviertem Permutit ESB (3% vernetzt) bei 85° während 3 Stdn. verseift. Darauf wird heiß filtriert, mit 100ccm Pyridin

*) Sdp. und Schmp. sind uncorr. Die Ausbeuten sind auf den umgesetzten Anteil berechnet.

¹³) Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, Hpt.-Bd. 2, S. 634.

¹⁴) Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, Hpt.-Bd. 2, S. 615.

nachgewaschen und die Mutterlauge bis auf die Hälfte eingedampft. Beim Abkühlen fallen 5 g Terephthalsäure-diamid (Schmp. $< 300^{\circ}$, Zers.) aus. Die Lösung wird nun i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Aceton fraktioniert kristallisiert. Man erhält 11 g Terephthalsäure-dinitril und 33 g *p*-Cyan-benzamid. Schmp. $222 - 223^{\circ}$ (Lit.¹⁵): 223° . Umsatz: 78%, Ausb. 74.3% d. Th.

$C_8H_6N_2O$ (146.1) Ber. C 65.75 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.63 H 4.37 N 18.90

5 g Terephthalsäure-dinitril werden in 120ccm Wasser und 170ccm Pyridin mit 10ccm Amberlite IRA 400 bei 70° verseift. Nach 3stdg. Verseifung können 1 g Diamid, 1 g nicht umgesetztes Dinitril und 2.8 g *p*-Cyan-benzamid gewonnen werden.

m-Cyan-benzamid: 25 g Isophthalsäure-dinitril, gelöst in 600ccm Wasser und 850ccm Pyridin, werden mit 50ccm Permutit ESB (3% vernetzt) 2 Stdn. bei 70° behandelt. Erhalten werden 3.5 g nicht umgesetztes Dinitril, 5.3 g Isophthalsäure-diamid (Schmp. 268°) und 20 g *m*-Cyan-benzamid. Schmp. 222° (aus Acetonitril). Umsatz: 86%, Ausb. 81.7% d. Th.

$C_8H_6N_2O$ (146.1) Ber. C 65.75 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.90 H 4.11 N 18.92

p-Cyanmethyl-phenylessigsäure-amid: 20 g *p*-Phenylendiessigsäure-dinitril werden in 100ccm Wasser und 120ccm Pyridin bei 95° mit 40ccm Permutit ESB (3% vernetzt) während 4 Stdn. verseift. Das Harz färbt sich dabei schwarz-grün. Dann wird filtriert, mit 100ccm Pyridin nachgewaschen und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in heißem Äthanol aufgenommen und von nicht gelöstem Ausgangsmaterial (5 g, Schmp. 290°) filtriert. Aus dem Äthanol können 13 g rohes *p*-Cyanmethyl-phenylessigsäure-amid, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 163° schmilzt, isoliert werden. In der Mutterlauge bleibt 1.0 g Dinitril. Ausb. 61.4% d. Th.

$C_{10}H_{10}N_2O$ (174.2) Ber. C 68.95 H 5.75 N 16.08 Gef. C 68.78 H 5.48 N 15.84

2-Cyan-pyridin-carbonsäure-(6)-amid: 5 g 2,6-Dicyan-pyridin werden in 100 ccm Wasser und 50 ccm Pyridin mit 10 ccm Permutit ESB (5% vernetzt) während 70 Min. bei 70° behandelt. Dann wird filtriert, mit 30 ccm Pyridin gewaschen und gekühlt. Dabei fallen 1.8 g rohes Pyridindicarbonsäure-(2,6)-diamid (Schmp. $295.5 - 297^{\circ}$) aus. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 3.5 g 2-Cyan-pyridin-carbonsäure-(6)-amid. Schmp. $191 - 192.5^{\circ}$. Umsatz: 100%, Ausb. 61.5% d. Th.

$C_7H_5N_3O$ (147.1) Ber. C 57.14 H 3.43 N 28.56 Gef. C 57.18 H 3.25 N 28.61

b) Hydrierungen

Butyrolactam: 12 g β -Cyan-propionsäure-amid werden bei 80° in 250 ccm Dioxan mit 2 g Raney-Nickel und 20 g Ammoniak bei 100 at Wasserstoffdruck hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird auf 200° erhitzt und nach 30 Min. gekühlt. Die Lösung wird nun filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand ist praktisch neutral, enthält somit weder γ -Amino-buttersäure-amid noch γ - γ' -Imino-dibuttersäure-diamid. Durch Destillation i. Vak. werden 8.8 g *Butyrolactam* gefunden. Ausb. 84.7% d. Th. Sdp. g $112 - 115^{\circ}$ (Lit.¹⁶): $133^{\circ}/12$ Torr), Schmp. 23° (Lit.¹⁶): 24.6°).

Valerolactam: 10 g γ -Cyan-buttersäure-amid werden wie vorher hydriert und aufgearbeitet. Ausb. 82.5% *Valerolactam*. Sdp.₃ 112° (Lit.¹⁷): $137^{\circ}/14$ Torr). Schmp. 38° (Lit.¹⁷): $39 - 40^{\circ}$).

ϵ -Amino-capronsäureamid. 31.5 g δ -Cyan-valeriansäure-amid werden in 500 ccm Dioxan mit 40 g Ammoniak und 3.5 g Raney-Nickel bei 80° und 100 at Wasserstoffdruck bis zur

¹⁵) Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, Bd. 9, II. Erg.-Werk, S. 613.

¹⁶) E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 444, [1901].

¹⁷) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 312, 179 [1899]; 324, 285 [1902].

Sättigung hydriert. Nach dem Erkalten wird das Filtrat des Katalysators eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 27.0 g ϵ -Amino-capronsäure-amid (83 % d. Th.). Sdp._{0.2} 140–145° (Lit.¹⁸⁾: 159–161°/2 Torr), Schmp. 49°. Oxalsäureanilid-Derivat¹⁹, Schmp. 184°.

$C_{14}H_{19}N_3O_3$ (277.3) Ber. C 60.63 H 6.91 N 15.15 Gef. C 60.54 H 6.89 N 15.02

Aus dem Destillationsrückstand werden durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Äther 0.9 g ϵ , ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid (3 %) isoliert. Schmp. 143–144°. Hydrochlorid, Schmp. 179°.

$C_{12}H_{25}N_3O_2$ (243.3) Ber. C 59.23 H 10.36 N 17.27 Gef. C 59.05 H 10.13 N 17.39

2.5 g ϵ , ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid werden mit 25 ccm 10-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure auf p_H 5–6 eingestellt. Nach längerem Stehenlassen fallen 1.8 g ϵ , ϵ' -Imino-dicapronsäure (70 % d. Th.) aus. Schmp. 211°. Hydrochlorid, Schmp. 108° (aus Äthanol/Äther).

$C_{12}H_{23}NO_4 \cdot HCl$ (281.7) Ber. C 51.16 H 8.59 N 4.97 Cl 12.59
Gef. C 50.97 H 8.34 N 5.15 Cl 12.68

Hydriert man δ -Cyan-valeriansäure-amid bei 80° in Abwesenheit von Ammoniak, so werden 62 % d. Th. ϵ , ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid und 12 % d. Th. ϵ -Amino-capronsäure-amid erhalten.

31.5 g δ -Cyan-valeriansäure-amid werden in 500 ccm Dioxan mit 40g Ammoniak bei 80° hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird auf 220° erhitzt und nach 2 Stdn. gekühlt. Man erhält 19.5 g (78 % d. Th.). Caprolactam, Schmp. und Misch-Schmp. 70°, 2.7 g ϵ -Amino-capronsäure-amid (8.3 % d. Th.) und 1.5 g ϵ , ϵ' -Imino-dicapronsäure-diamid (5 % d. Th.).

ω -Amino-önanthsäure-amid: 12 g ϵ -Cyan-capronsäure-amid werden bei 80° hydriert. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergibt 9.0 g ω -Amino-önanthsäure-amid. Sdp._{0.3} 145 bis 149°, Schmp. 61° (aus Essigester/Äther). Ausb. 73 % d. Th. Oxalsäureanilid-Derivat, Schmp. 214°.

$C_{15}H_{21}N_3O_3$ (291.3) Ber. C 61.84 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.85 H 7.34 N 14.54

Aus dem Destillationsrückstand können 1.1 g ω , ω' -Imino-diönanthsäure-diamid (9.5 % d. Th.) isoliert werden. Schmp. 145° (aus Äthanol/Äther). Hydrochlorid, Schmp. 189–190°.

$C_{14}H_{29}N_3O_2 \cdot HCl$ (307.7) Ber. C 54.62 H 9.82 N 13.65 Gef. C 54.34 H 9.69 N 13.34

1 g ω , ω' -Imino-diönanthsäure-diamid wird mit Natronlauge zu ω , ω' -Imino-diönanthsäure-verseift. Schmp. 202°, Hydrochlorid. Schmp. 100°.

$C_{14}H_{27}NO_4$ (273.3) Ber. N 5.12 Gef. N 5.19

Bei der Hydrierung in Abwesenheit von Ammoniak werden 61 % ω , ω' -Imino-diönanthsäure-diamid erhalten.

ω , ω' -Imino-dicaprylsäure-diamid: 5.6 g ω -Cyan-önanthsäure-amid werden in 50 ccm Dioxan bei 80° ohne Ammoniak hydriert. Ausb. 2.6 g ω , ω' -Imino-dicaprylsäure-diamid (48 % d. Th.). Schmp. 147–148°. (aus Alkohol/Äther).

$C_{16}H_{33}N_3O_2$ (299.4) Ber. C 64.17 H 11.11 N 14.03 Gef. C 64.10 H 11.15 N 14.30

ω , ω' -Imino-dicaprylsäure: 1 g Diamid werden mit 2n NaOH verseift und die Lösung mit Salzsäure auf p_H 5–6 gestellt. Man erhält 0.4 g der freien Säure. Schmp. 206°. Hydrochlorid, Schmp. 104°.

$C_{16}H_{31}NO_4 \cdot HCl$ (337.9) Ber. N 4.14 Gef. N 4.32

¹⁸⁾ Holl. Pat. 61685; C. A. 42, 8819b [1948].

¹⁹⁾ A. G. RICHARDSON, J. S. PIERCE und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 74, 4011 [1952].