

Die Lösung wurde mit Eiswasser gekühlt und im Laufe von 10 Minuten 5 g Cycloheptenocycloheptanon (X) zugetropft. Nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Zimmertemperatur wurde in eine eiskalte gesättigte Ammonchloridlösung gegossen und aufgearbeitet. Den Rückstand löste man in 50 cm<sup>3</sup> Petroläther und filtrierte durch eine Säule aus 15 g Aluminiumoxyd (Aktivität I). Mit total 100 cm<sup>3</sup> Petroläther wurden 3,9 g eines gelben, leicht beweglichen Öls aus der Säule eluiert. Mit Äther liessen sich ca. 800 mg Substanz aus der Säule eluieren, die jedenfalls aus dem tertiären Alkohol besteht. Zur weiteren Reinigung wurde das Petroläthereluat aus einem *Hickman*-Destillierkolben fraktioniert. 3,0 g Substanz gingen bei 108–110° (10 mm) über. Ausbeute auf Cycloheptenocycloheptanon berechnet = 60% der Theorie.

3,310 mg Subst. gaben 10,722 mg CO<sub>2</sub> und 3,376 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub> Ber. C 88,56 H 11,44% Gef. C 88,40 H 11,40%  
 $d_4^{21} = 0,9301$ ;  $n_D^{21} = 1,5182$ ;  $M_D$  Ber. 56,90 Gef. 57,45

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wurde eine einfache Synthese von Verbindungen mit dem Kohlenstoffskelett des Bicyclo-[0,5,5]-dodecans beschrieben.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 69. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen.

12. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Polymethylen-imine

von **L. Ruzicka**, **Margrit Kobelt**, **O. Häfiger** und **V. Prelog**.

(1. II. 49.)

Zum Studium des Einflusses der Ringgrösse auf die Eigenschaften der vielgliedrigen Ringverbindungen benötigten wir die Reihe der ringhomologen Polymethylen-imine.

Die Polymethylen-imine mit einer grösseren Ringgliederzahl ( $n + 1 > 7$ ) wurden bisher nach zwei allgemeinen Methoden hergestellt: a) durch Reduktion von Cyclanon-isoximen bzw. Cyclanon-thioisoximen<sup>2)</sup> und b) durch intramolekulare Alkylierung aus  $\omega$ -Bromalkyl-aminen<sup>3)</sup>. Nach der Methode a) wurden die Polymethylen-imine mit 7, 9, 16, 17 und 18 Ringgliedern, nach der Methode b) solche mit 7, 14, 15 und 17 Ringgliedern gewonnen.

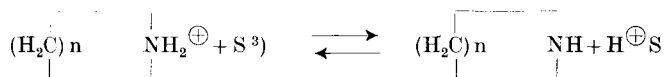
<sup>1)</sup> 11. Mitt. Helv. **20**, 109 (1937).

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin* und *H. A. Boekenooen*, Helv. **16**, 1323 (1933); *L. Ruzicka, M. Hürbin, M. W. Goldberg* und *M. Furter*, Helv. **18**, 659 (1935).

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka, G. Salomon* und *K. E. Meyer*, Helv. **17**, 882 (1934); **20**, 109 (1937).

Die Methode b) ist ungeeignet für die Herstellung von Ringhomologen mit einer mittleren Ringgliederzahl (8—13), indem sich durch intramolekulare Alkylierung auch in grösseren Verdünnungen keine nennenswerten Mengen von Polymethylen-iminen bilden. Die Methode a) wurde dagegen für die Gewinnung von Polymethylen-iminen mit einer mittleren Ringgliederzahl bisher nicht angewandt, weil die als Ausgangsmaterial dienenden Cyclanone mit einer mittleren Ringgliederzahl bis vor kurzem schlecht zugänglich waren. Da inzwischen ein ausgiebiges Verfahren zur Herstellung solcher Cyclanone gefunden worden war<sup>1)</sup>, konnten wir die vollständige Reihe der ringhomologen Polymethylen-imine mit 7 bis 21 Ringgliedern nach der Methode a) herstellen. Statt des früher verwendeten Umweges über die Thio-isoxime, welche durch elektrolytische Reduktion in die Polymethylen-imine übergeführt worden waren, reduzierten wir die auf übliche Weise bereiteten Cyclanon-isoxime direkt mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>2)</sup>. Beim Arbeiten in ätherischer Lösung, oder wenn die Isoxime in Äther schwer löslich waren, in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, verlief die Reduktion mit einer Ausbeute von 60—95% der Theorie.

Als ein Mass für den Einfluss der Ringgrösse auf die Eigenschaften der ringhomologen Polymethylen-imine haben wir die Dissoziationskonstanten der Reaktion



durch elektrometrische Mikrotitration<sup>4)</sup> mit einer Glaselektrode gemessen. Da wir wegen der schweren Löslichkeit der höheren Ringhomologen nicht in wässriger Lösung arbeiten konnten, wurde als Lösungsmittel das 80-proz. Methyl-cellosolve verwendet, welches sich für die elektrometrischen Titrations besonders gut bewährte und von uns schon früher für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der ringhomologen 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole verwendet worden war<sup>5)</sup>. Die durch Titration der freien Polymethylen-imine mit 0,1-n. Salzsäure in 80-proz. Methyl-cellosolve erhaltenen  $p'_K$ -Werte sind in der Tabelle 1 im experimentellen Teil zusammengestellt.

<sup>1)</sup> V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt und P. Barman, *Helv.* **30**, 1741 (1947); M. Stoll und J. Hulstkamp, *Helv.* **30**, 1815 (1947); M. Stoll und A. Rouvé, *Helv.* **30**, 1822, 1837 (1947).

<sup>2)</sup> Das Lithiumaluminiumhydrid, welches als Reagens zur Reduktion organischer Verbindungen von R. F. Nystrom und W. G. Brown (*Am. Soc.* **69**, 1197, 2548 (1947)) eingeführt worden war, wurde für die Reduktion von Säureamiden zu Aminen von A. Uffer und E. Schlittler (*Helv.* **31**, 1397 (1948)) empfohlen; vgl. auch J. Ehrlich, *Am. Soc.* **70**, 2286 (1948), sowie R. F. Nystrom und W. G. Brown, *Am. Soc.* **70**, 3738 (1948).

<sup>3)</sup> S = Lösungsmittel.

<sup>4)</sup> W. Ingold, *Helv.* **29**, 1929 (1946).

<sup>5)</sup> V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold und O. Häfliger, *Helv.* **31**, 1325 (1948).

Die Abhängigkeit der Basizität der Polymethylen-imine von der Ringgrösse kann man aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 ersehen. Mit der wachsenden Ringgliederzahl werden die Polymethylen-imine zuerst weniger basisch. Die Basizität erreicht das Minimum bei Decamethylen-imin, also bei dem 11-gliedrigen Ring, steigt dann etwas und bleibt bei den Ringhomologen mit mehr als 12 Ringgliedern praktisch konstant.

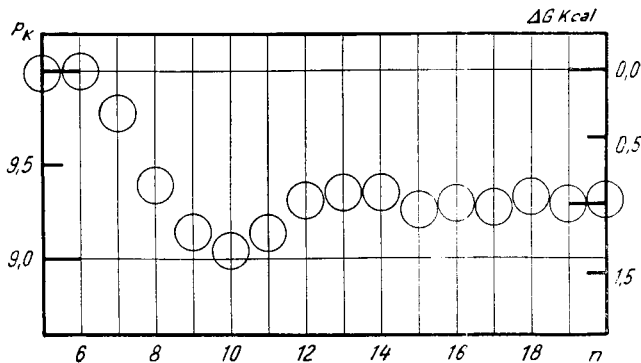


Fig. 1.

Es ist noch zu erwähnen, dass die Dichte der Polymethylen-imine bei einer mittleren Ringgliederzahl ähnlich wie bei anderen ringhomologen vielgliedrigen Verbindungen ein Maximum zeigt (vgl. Fig. 2)<sup>1</sup>.

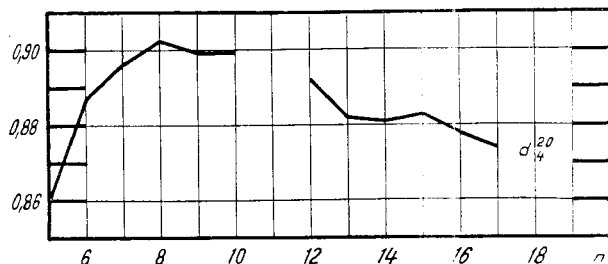


Fig. 2.

Wir haben in letzter Zeit einige Male<sup>2</sup> die Faktoren besprochen, welche unserer Ansicht nach für den Einfluss der Ringgrösse auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der vielgliedrigen Ringverbindungen eine Rolle spielen. Es scheint uns, dass dieselben Faktoren auch für das eigenartige Verhalten der Polymethylen-imine verantwortlich sind. Eine eingehendere Diskussion des ganzen Fragenkomplexes möchten wir jedoch erst nach Mitteilung des ganzen experimentellen Materials, welches wir inzwischen angesammelt haben, vornehmen.

<sup>1</sup>) Vgl. z.B. M. Kobelt, P. Barman, V. Prelog und I. Ruzicka, *Helv.* **32**, 258 (1949).

<sup>2</sup>) *Helv.* **29**, 1428 (1946); **31**, 1329 (1948); **32**, 256 (1949).

Der Geruch der bisher bekannten Polymethylen-imine mit 9- und 14- bis 18-gliedrigem Ring wurde schon in einer früheren Mitteilung eingehender besprochen<sup>1)</sup>. Der „basische“ Geruch der bisher unbekannt Ringhomologen mit 8, 10, 11, 12 und 13 Ringgliedern zeigt eine stark „moderige“ Nuance. Das erste Polymethylen-imin mit einer „moschusartigen“ Nuance ist das Tridecamethylen-imin mit einem 14-gliedrigen Ring. Der moschusartige Geruch ist ausgeprägt bei den 15- bis 18-gliedrigen Polymethylen-iminen, während die bisher unbekannt höheren Ringhomologen nur noch einen sehr schwachen, wenig charakteristischen Geruch besitzen.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### Herstellung von Cyclanon-oximen und -isoximen.

Die Cyclanone wurden mit etwa gleicher Gewichtsmenge Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumhydrogencarbonat in etwa 5–10 facher Menge Methanol 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser und schüttelte die niedrigeren Oxime mit Äther aus. Die Oxime der höheren Ringhomologen fielen kristallin aus und wurden nach dem Abnutschen aus Methanol umgelöst. Zur Analyse kristallisierte man einige Male um und sublimierte schliesslich im Hochvakuum.

Zur Überführung in die Isoxime wurden die Oxime in ungefähr gleichem Volumen Schwefelsäure (10 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 2 Teile Wasser) gelöst und vorsichtig über der freien Flamme erhitzt, bis das Gemisch aufschäumte. Das erhaltene Produkt versetzte man mit Eis und vorsichtig mit 10-proz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Die niedrigeren Ringhomologen wurden darauf mit Chloroform, die höheren mit Äther ausgeschüttelt. Die Auszüge hinterliessen beim Eindampfen die Isoxime, welche zur Analyse aus wässrigem Methanol unkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert wurden.

#### Herstellung von Polymethylen-iminen.

In einem Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Rührer versehen war, wurde in eine Lösung von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther eine Lösung von Isoxim in absolutem Äther eingetropft, so dass der Äther siedete. Nach dem Zutropfen erhielt man das Gemisch weitere 2–3 Stunden im Sieden. Darauf zersetzte man das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser; das Gemisch wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die saure, wässrige Lösung machte man mit 40-proz. Natronlauge alkalisch und schüttelte die Polymethylen-imine gründlich mit Äther aus. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Rückstände wurden zur Analyse nochmals destilliert oder im Hochvakuum sublimiert. Die flüssigen Polymethylen-imine wurden zur Charakterisierung in ihre Pikrate übergeführt.

Beim Arbeiten mit trockenem Tetrahydrofuran wurde nach dem Zersetzen mit Eis und Säure das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, um das Lösungsmittel zu entfernen. Die Ausbeuten betragen 60–95% der Theorie.

Hexamethylen-imin. Sdp.<sub>30 mm</sub> 70–72°.

$$d_4^{21} = 0,8864; n_D^{21} = 1,4674$$

3,591 mg Subst. gaben 9,566 mg CO<sub>2</sub> und 4,224 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N Ber. C 72,66 H 13,21% Gef. C 72,70 H 13,16%

Mol.-Refraktion M<sub>D</sub> Ber. 31,31\*<sup>3)</sup> 31,49\*\*<sup>4)</sup> Gef. 31,07

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 118 (1937).

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>3)</sup> Die mit \* bezeichneten Werte sind nach F. Eisenlohr berechnet; vgl. W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911.

<sup>4)</sup> Die mit \*\* bezeichneten Werte sind nach A. I. Vogel, Soc. **1948**, 1842, berechnet.

## Heptamethylen-imin.

Cycloheptanon-oxim. Farbloses Öl, Sdp.<sub>20 mm</sub> 150—152°.

3,788 mg Subst. gaben 9,179 mg CO<sub>2</sub> und 3,483 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON Ber. C 66,10 H 10,30% Gef. C 66,13 H 10,29%

Cycloheptanon-isoxim<sup>1)</sup>. Farbloses Öl, Sdp.<sub>22 mm</sub> 162—164°.

Heptamethylen-imin. Farbloses Öl, Sdp.<sub>30 mm</sub> 75—77°.

$d_4^{21} = 0,8955$ ;  $n_D^{21} = 1,4740$

3,597 mg Subst. gaben 9,801 mg CO<sub>2</sub> und 4,281 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N Ber. C 74,27 H 13,36% Gef. C 74,36 H 13,32%

Mol.-Refraktion M<sub>D</sub> Ber. 35,92\* 36,14\*\* Gef. 35,52

Pikrat. Smp. 147—148°.

3,750 mg Subst. gaben 6,263 mg CO<sub>2</sub> und 1,752 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 45,61 H 5,30% Gef. C 45,59 H 5,23%

## Octamethylen-imin.

Cyclooctanon-oxim. Smp. 36—37°.

3,640 mg Subst. gaben 9,052 mg CO<sub>2</sub> und 3,424 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON Ber. C 68,04 H 10,71% Gef. C 67,86 H 10,53%

Cyclooctanon-isoxim<sup>1)</sup>. Smp. 72—73°.

3,768 mg Subst. gaben 9,396 mg CO<sub>2</sub> und 3,573 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON Ber. C 68,04 H 10,71% Gef. C 68,05 H 10,61%

Octamethylen-imin. Farbloses Öl, Sdp.<sub>24 mm</sub> 90—92°.

$d_4^{21} = 0,9021$ ;  $n_D^{21} = 1,4777$

3,747 mg Subst. gaben 10,387 mg CO<sub>2</sub> und 4,494 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N Ber. C 75,52 H 13,47% Gef. C 75,65 H 13,42%

Mol.-Refraktion M<sub>D</sub> Ber. 40,54\* 40,79\*\* Gef. 39,94

Pikrat. Smp. 135—136° (aus Alkohol).

3,802 mg Subst. gaben 6,560 mg CO<sub>2</sub> und 1,885 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 47,19 H 5,66% Gef. C 47,09 H 5,55%

## Nonamethylen-imin.

Cyclononanon-oxim. Smp. 79°.

3,778 mg Subst. gaben 9,634 mg CO<sub>2</sub> und 3,732 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON Ber. C 69,63 H 11,04% Gef. C 69,59 H 11,05%

Cyclononanon-isoxim. Smp. 138—139°.

3,643 mg Subst. gaben 9,309 mg CO<sub>2</sub> und 3,595 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON Ber. C 69,63 H 11,04% Gef. C 69,73 H 11,04%

Nonamethylen-imin. Farbloses Öl.

$d_4^{21} = 0,8982$ ;  $n_D^{21} = 1,4794$

3,672 mg Subst. gaben 10,295 mg CO<sub>2</sub> und 4,439 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N Ber. C 76,52 H 13,56% Gef. C 76,51 H 13,53%

Mol.-Refraktion M<sub>D</sub> Ber. 45,16\* 45,43\*\* Gef. 44,68

<sup>1)</sup> Die Umlagerung von Cycloheptanon- und Cyclooctanon-oxim mit Schwefelsäure verlief sehr heftig, wodurch die Ausbeute erniedrigt wurde. Zur Herstellung solcher Isoxime eignet sich besser die Umsetzung von Cyclanonen mit Stickstoffwasserstoffsäure, vgl. *Helv.* **18**, 659 (1935).

Pikrat. Smp. 184—185° (aus Alkohol).

3,770 mg Subst. gaben 6,720 mg CO<sub>2</sub> und 2,053 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 48,64 H 5,99% Gef. C 48,65 H 6,09%

Decamethylen-imin.

Cyclododecanon-oxim. Smp. 80°.

3,694 mg Subst. gaben 9,612 mg CO<sub>2</sub> und 3,727 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. C 70,96 H 11,32% Gef. C 71,01 H 11,28%

Cyclododecanon-isoxim. Smp. 162°.

3,659 mg Subst. gaben 9,518 mg CO<sub>2</sub> und 3,693 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. C 70,96 H 11,32% Gef. C 70,99 H 11,29%

Decamethylen-imin. Sdp.<sub>20 mm</sub> 108—109°.

$$d_4^{21} = 0,8987; n_D^{21} = 1,4792$$

3,390 mg Subst. gaben 9,607 mg CO<sub>2</sub> und 4,077 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N Ber. C 77,35 H 13,63% Gef. C 77,34 H 13,46%  
 Mol.-Refraktion M<sub>D</sub> Ber. 49,78\* 50,08\*\* Gef. 49,02

Pikrat. Smp. 192—192,5° (aus Alkohol).

3,850 mg Subst. gaben 7,034 mg CO<sub>2</sub> und 2,186 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 49,99 H 6,29% Gef. C 49,86 H 6,34%

Undecamethylen-imin.

Cycloundecanon-oxim. Smp. 80—81°.

3,582 mg Subst. gaben 9,468 mg CO<sub>2</sub> und 3,714 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON Ber. C 72,08 H 11,55% Gef. C 72,13 H 11,60%

Cycloundecanon-isoxim. Smp. 154—154,5°.

3,639 mg Subst. gaben 9,608 mg CO<sub>2</sub> und 3,777 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON Ber. C 72,08 H 11,55% Gef. C 72,05 H 11,61%

Undecamethylen-imin. Smp. 41—42° (sublimiert).

3,772 mg Subst. gaben 10,779 mg CO<sub>2</sub> und 4,626 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N Ber. C 78,03 H 13,69% Gef. C 77,98 H 13,72%

Dodecamethylen-imin.

Cyclododecanon-oxim. Smp. 132°.

3,648 mg Subst. gaben 9,736 mg CO<sub>2</sub> und 3,766 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON Ber. C 73,04 H 11,75% Gef. C 72,83 H 11,55%

Cyclododecanon-isoxim. Smp. 153—153,5°.

3,710 mg Subst. gaben 9,922 mg CO<sub>2</sub> und 3,872 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON Ber. C 73,04 H 11,75% Gef. C 72,99 H 11,68%

Dodecamethylen-imin. Farbloses Öl, Sdp.<sub>25 mm</sub> 156°.

$$d_4^{21} = 0,8913; n_D^{21} = 1,4800$$

3,184 mg Subst. gaben 9,174 mg CO<sub>2</sub> und 3,876 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N Ber. C 78,61 H 13,75% Gef. C 78,64 H 13,62%  
 Mol.-Refraktion M<sub>D</sub> Ber. 59,01\* 59,37\*\* Gef. 58,43

Pikrat. Smp. 153,5—154,5° (aus Methanol).

3,770 mg Subst. gaben 7,203 mg CO<sub>2</sub> und 2,332 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 52,42 H 6,84% Gef. C 52,14 H 6,92%

## Tridecamethylen-imin.

Cyclotridecanon-oxim. Smp. 105—106°.

3,754 mg Subst. gaben 10,154 mg CO<sub>2</sub> und 3,988 mg H<sub>2</sub>OC<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ON Ber. C 73,88 H 11,92% Gef. C 73,82 H 11,89%

Cyclotridecanon-isoxim. Smp. 153—154°.

3,750 mg Subst. gaben 10,149 mg CO<sub>2</sub> und 3,982 mg H<sub>2</sub>OC<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ON Ber. C 73,88 H 11,92% Gef. C 73,86 H 11,88%

Tridecamethylen-imin. Smp. 50—51°.

3,640 mg Subst. gaben 10,546 mg CO<sub>2</sub> und 4,512 mg H<sub>2</sub>OC<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N Ber. C 79,11 H 13,79% Gef. C 79,07 H 13,87%

## Tetradecamethylen-imin.

Cyclotetradecanon-oxim. Smp. 113—114°.

3,621 mg Subst. gaben 9,904 mg CO<sub>2</sub> und 3,885 mg H<sub>2</sub>OC<sub>14</sub>H<sub>27</sub>ON Ber. C 74,61 H 12,08% Gef. C 74,65 H 12,01%

Cyclotetradecanon-isoxim. Smp. 146—147°.

3,635 mg Subst. gaben 9,933 mg CO<sub>2</sub> und 3,900 mg H<sub>2</sub>OC<sub>14</sub>H<sub>27</sub>ON Ber. C 74,61 H 12,08% Gef. C 74,57 H 12,00%

Tetradecamethylen-imin. Smp. 55° (sublimiert).

3,675 mg Subst. gaben 10,714 mg CO<sub>2</sub> und 4,531 mg H<sub>2</sub>OC<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N Ber. C 79,54 H 13,83% Gef. C 79,56 H 13,80%

## Pentadecamethylen-imin.

Cyclopentadecanon-oxim. Smp. 76—77°.

3,688 mg Subst. gaben 10,151 mg CO<sub>2</sub> und 4,001 mg H<sub>2</sub>OC<sub>15</sub>H<sub>29</sub>ON Ber. C 75,25 H 12,21% Gef. C 75,11 H 12,14%

Cyclopentadecanon-isoxim. Smp. 133,5°.

3,671 mg Subst. gaben 10,118 mg CO<sub>2</sub> und 4,034 mg H<sub>2</sub>OC<sub>15</sub>H<sub>29</sub>ON Ber. C 75,25 H 12,21% Gef. C 75,22 H 12,30%

Pentadecamethylen-imin. Smp. 44—45° (sublimiert).

3,690 mg Subst. gaben 10,815 mg CO<sub>2</sub> und 4,548 mg H<sub>2</sub>OC<sub>15</sub>H<sub>31</sub>N Ber. C 79,92 H 13,86% Gef. C 79,98 H 13,79%

## Hexadecamethylen-imin.

Cyclohexadecanon-oxim. Smp. 63—64°.

3,712 mg Subst. gaben 10,296 mg CO<sub>2</sub> und 4,052 mg H<sub>2</sub>OC<sub>16</sub>H<sub>31</sub>ON Ber. C 75,83 H 12,33% Gef. C 75,69 H 12,22%

Cyclohexadecanon-isoxim. Smp. 123,5°.

3,684 mg Subst. gaben 10,235 mg CO<sub>2</sub> und 4,080 mg H<sub>2</sub>OC<sub>16</sub>H<sub>31</sub>ON Ber. C 75,83 H 12,33% Gef. C 75,82 H 12,40%

Cyclohexadecamethylen-imin. Smp. 57—58° (sublimiert).

3,624 mg Subst. gaben 10,664 mg CO<sub>2</sub> und 4,503 mg H<sub>2</sub>OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N Ber. C 80,26 H 13,89% Gef. C 80,30 H 13,90%

## Heptadecamethylen-imin.

Cycloheptadecanon-oxim. Smp. 63°.

3,770 mg Subst. gaben 10,528 mg CO<sub>2</sub> und 4,158 mg H<sub>2</sub>OC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON Ber. C 76,34 H 12,44% Gef. C 76,21 H 12,34%

Cycloheptadecanon-isoxim. Smp. 123°.

3,750 mg Subst. gaben 10,490 mg CO<sub>2</sub> und 4,181 mg H<sub>2</sub>OC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON Ber. C 76,34 H 12,44% Gef. C 76,34 H 12,48%

Heptadecamethylen-imin. Smp. 67–68° (sublimiert).

3,672 mg Subst. gaben 10,835 mg CO<sub>2</sub> und 4,552 mg H<sub>2</sub>OC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>N Ber. C 80,55 H 13,92% Gef. C 80,53 H 13,87%

## Octadecamethylen-imin.

Cyclooctadecanon-oxim. Smp. 48–49°.

3,766 mg Subst. gaben 10,592 mg CO<sub>2</sub> und 4,218 mg H<sub>2</sub>OC<sub>18</sub>H<sub>35</sub>ON Ber. C 76,80 H 12,53% Gef. C 76,75 H 12,53%

Cyclooctadecanon-isoxim. Smp. 101–102°.

4,392 mg Subst. gaben 12,369 mg CO<sub>2</sub> und 4,906 mg H<sub>2</sub>OC<sub>18</sub>H<sub>35</sub>ON Ber. C 76,80 H 12,54% Gef. C 76,86 H 12,50%

Octadecamethylen-imin. Smp. 66° (sublimiert).

3,754 mg Subst. gaben 11,112 mg CO<sub>2</sub> und 4,664 mg H<sub>2</sub>OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N Ber. C 80,82 H 13,94% Gef. C 80,78 H 13,90%

## Nonadecamethylen-imin.

Cyclononadecanon-oxim. Smp. 58°.

3,523 mg Subst. gaben 9,964 mg CO<sub>2</sub> und 4,014 mg H<sub>2</sub>OC<sub>19</sub>H<sub>37</sub>ON Ber. C 77,22 H 12,62% Gef. C 77,19 H 12,75%

Cyclononadecanon-isoxim. Smp. 94°.

3,658 mg Subst. gaben 10,349 mg CO<sub>2</sub> und 4,118 mg H<sub>2</sub>OC<sub>19</sub>H<sub>37</sub>ON Ber. C 77,22 H 12,62% Gef. C 77,22 H 12,60%

Nonadecamethylen-imin. Smp. 47,5–48° (sublimiert).

3,698 mg Subst. gaben 10,981 mg CO<sub>2</sub> und 4,630 mg H<sub>2</sub>OC<sub>19</sub>H<sub>39</sub>N Ber. C 81,06 H 13,96% Gef. C 81,04 H 14,01%

## Eikosamethylen-imin.

Cycloeikosanon-oxim. Smp. 45°.

3,616 mg Subst. gaben 10,248 mg CO<sub>2</sub> und 4,046 mg H<sub>2</sub>OC<sub>20</sub>H<sub>39</sub>ON Ber. C 77,60 H 12,70% Gef. C 77,34 H 12,52%

Cycloeikosanon-isoxim. Smp. 83°.

3,622 mg Subst. gaben 10,301 mg CO<sub>2</sub> und 4,136 mg H<sub>2</sub>OC<sub>20</sub>H<sub>39</sub>ON Ber. C 77,60 H 12,70% Gef. C 77,62 H 12,78%

Eikosamethylen-imin. Smp. 51,5° (sublimiert).

3,472 mg Subst. gaben 10,316 mg CO<sub>2</sub> und 4,340 mg H<sub>2</sub>OC<sub>20</sub>H<sub>41</sub>N Ber. C 81,27 H 13,98% Gef. C 81,08 H 13,99%

## Bestimmung der Dissoziationskonstanten.

Die  $p_K'$ -Werte wurden durch die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der zur Hälfte mit 0,1-n. Salzsäure neutralisierten, etwa  $3 \cdot 10^{-3}$ -n.-Lösungen der Polymethylenimine in 80-proz. Methyl-cellosolve (Äthylenglykol-monomethyl-äther) ermittelt.



Die Versuchsbedingungen waren sonst gleich wie die bei den früher durchgeführten Messungen<sup>1)</sup>.

**Tabelle 1.**

Verbindung (Ringgliederzahl, n + 1)	$p_K$
Pentamethylen-imin, Piperidin . . . (6)	9,9 <sub>9</sub>
Hexamethylen-imin . . . . . (7)	10,0 <sub>0</sub>
Heptamethylen-imin . . . . . (8)	9,7 <sub>7</sub>
Octamethylen-imin . . . . . (9)	9,3 <sub>9</sub>
Nonamethylen-imin . . . . . (10)	9,1 <sub>1</sub>
Decamethylen-imin . . . . . (11)	9,0 <sub>1</sub>
Undecamethylen-imin . . . . . (12)	9,1 <sub>1</sub>
Dodecamethylen-imin . . . . . (13)	9,3 <sub>1</sub>
Tridecamethylen-imin . . . . . (14)	9,3 <sub>5</sub>
Tetradecamethylen-imin . . . . . (15)	9,3 <sub>5</sub>
Pentadecamethylen-imin . . . . . (16)	9,2 <sub>6</sub>
Hexadecamethylen-imin . . . . . (17)	9,2 <sub>9</sub>
Heptadecamethylen-imin . . . . . (18)	9,2 <sub>7</sub>
Octadecamethylen-imin . . . . . (19)	9,3 <sub>3</sub>
Nonadecamethylen-imin . . . . . (20)	9,2 <sub>9</sub>
Eikosamethylen-imin . . . . . (21)	9,3 <sub>1</sub>

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Durch Reduktion der Cyclanon-isoxime mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther bzw. Tetrahydro-furan wurden die Polymethylenimine mit 7- bis 21-gliedrigem Ring hergestellt.

Von den so gewonnenen Polymethylen-iminen wurden durch elektrometrische Mikrotitration die Dissoziationskonstanten in 80-proz. Methyl-cellosolve bestimmt. Die Basizität der Ringhomologen wird zuerst mit wachsender Ringgliederzahl geringer, erreicht ihr Minimum bei den 10-, 11- und 12-gliedrigen Polymethylen-iminen, steigt dann etwas, um bei den Homologen mit mehr als 13-gliedrigem Ring praktisch konstant zu bleiben.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Helv. **31**, 1339 (1948).