

Neue Synthese und Reindarstellung des Hexamethylenimins

Von

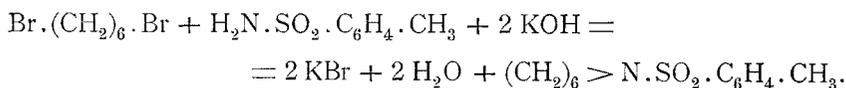
Adolf Müller und Anton Sauerwald

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1927)

Hexamethylenimin, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, das Ringhomologe des Piperidins, bildet sich nach v. Braun und Mitarbeitern¹ aus ζ -Chlor- (oder ζ -Brom)-*n*-hexylamin, $\text{Hlg.}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$, durch intramolekularen Ringschluß in sehr geringer Ausbeute neben höhermolekularen Produkten. Dieselbe Base soll nach Schmidt² durch Erhitzen von salzsaurem Hexamethyldiamin, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, unter Abspaltung von Chlorammonium in guter Ausbeute entstehen. Sowohl die freien Basen, die nach diesen Methoden erhalten werden, als auch ihre Derivate zeigen beträchtliche Unterschiede in ihren Eigenschaften.

Eine andere Möglichkeit zum Hexamethylenimin zu gelangen, schien uns die Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,6-Dibrom-*n*-hexan zu bieten:



Das nach dieser Gleichung zu erwartende *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin sollte beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat der Base liefern. Tatsächlich erhielten wir, wie vor kurzer Zeit mitgeteilt,³ das Chlorhydrat einer mit α -Pipicolin isomeren, aber von diesem verschiedenen Base, über deren Konstitution wir dort noch nichts aussagen konnten, die wir aber nunmehr als Hexamethylenimin erkannt haben. Die dort beschriebenen Derivate sind daher als Abkömmlinge des Hexamethylenimins anzusprechen. Den Konstitutionsbeweis erbrachten wir, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, nach v. Braun⁴ durch Aufspaltung des Benzoyl-

¹ v. Braun und Steindorff, Ber., 38, 3083 (1905).

v. Braun, Ber., 43, 2853 (1910); 46, 1788 (1913).

v. Braun und Goll, Ber., 60, 1533 (1927).

² Schmidt, Ber., 55, 1584 (1922).

³ Monatshefte f. Chemie, 48, 521 (1927).

⁴ Ber., 46, 2856 (1910).

hexamethylenimins mit Phosphorpentachlorid und Überführung des entstandenen 1, 6-Dichlor-*n*-hexans in 1, 6-Diphenoxyhexan. Das letztere zeigte den gleichen Schmelzpunkt 83°, wie aus reinem 1, 6-Dibrom-*n*-hexan und Phenolnatrium dargestelltes Diphenoxyhexan. Der Mischschmelzpunkt der beiden war ebenfalls derselbe.

Sowohl die von uns dargestellte freie Base als auch sämtliche Derivate derselben (Chlorhydrat, Platin- und Goldsalz, Pikrat, Benzoylderivat, quartäres Jodmethylat und das Platinsalz des entsprechenden Chlormethylats) weisen gegenüber den von v. Braun und von Schmidt beschriebenen Körpern bedeutende Unterschiede auf. Den Grund dafür erblicken wir darin, daß die von den genannten Forschern dargestellten Basen Verunreinigungen enthalten. Letztere entstehen bei der Bildung der Basen nach den eingangs erwähnten Methoden durch Nebenreaktionen,¹ sind wahrscheinlich mit Hexamethylenimin isomer und von diesem kaum zu trennen. Bei der Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1, 6-Dibrom-*n*-hexan treten wohl auch Nebenreaktionen auf, aber von den dabei entstehenden Produkten ist neben *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin nur eines, das *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1, 6-diamino-*n*-hexan, fest und von ersterem infolge der verschiedenen Löslichkeit in Äther leicht zu trennen, während die anderen Nebenprodukte als Öl abfiltriert werden. Daher liegt der Vorteil unserer Methode in der Gewinnung der Base in Form eines gut krystallisierenden und deshalb leicht rein darstellbaren Derivates (*N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin), dessen Überführung in die freie Base zu keinerlei störenden Nebenreaktionen Anlaß gibt. Man erhält die Base als völlig einheitlichen Körper aus dem reinen Chlorhydrat. Überdies ist unser Verfahren in der Ausführung einfach, das als Ausgangsmaterial dienende 1, 6-Dibrom-*n*-hexan leicht zugänglich² und die Ausbeute verhältnismäßig günstig. Aus 100 g 1, 6-Dibromhexan werden zirka $13 \cdot 2 \text{ g} = 23 \cdot 8\%$ der Theorie Hexamethyleniminchlorhydrat erhalten. Daher unterliegt es jetzt keiner besonderen Schwierigkeit mehr, das Hexamethylenimin zum Gegenstand weiterer Untersuchungen zu machen. Bezüglich der wichtigsten Eigenschaften der Base und ihrer Derivate sowie der Unterschiede gegenüber den bis jetzt bekannten Produkten verweisen wir auf den experimentellen Teil. Um eine leichte Reproduzierbarkeit des Hexamethylenimins zu gewährleisten, geben wir eine eingehende Beschreibung unserer Operationen.

¹ Schmidt (l. c.) gibt keinen Beweis für die Konstitution seines Hexamethylenimins. Da nach Blaise und Houillon, Compt. rend. Acad. Sciences, 142, 1541 (1906); 143, 361 (1906), beim Erhitzen von salzsaurem Octamethyldiamin, beziehungsweise Dekamethyldiamin α -*n*-Butylpyrrolidin, beziehungsweise α -*n*-Hexylpyrrolidin entstehen soll, erscheint es uns möglich, daß das Hexamethylenimin von Schmidt α -Äthylpyrrolidin enthält, oder nur letzteres vorstellt. Versuche zur Darstellung von α -Äthylpyrrolidin und seiner Derivate sind in Bearbeitung, um einen Vergleich mit den von v. Braun und von Schmidt beschriebenen Produkten zu ermöglichen. Darüber soll bald berichtet werden.

² Monatshefte f. Chemie, 48, 521 (1927).

Experimenteller Teil.

N-p-Toluolsulfonylhexamethylenimin.

Die von uns bereits gegebene Vorschrift¹ ergänzen wir wie folgt. Zu einer auf dem Wasserbad am Rückflußkühler siedenden Lösung von 90·0 g (1 Mol) 1, 6-Dibrom-*n*-hexan und 63·1 g (1 Mol) *p*-Toluolsulfamid in 270 cm³ 95prozentigem Alkohol setzt man eine Lösung² von 41·4 g (2 Mol) Kaliumhydroxyd in 41·4 cm³ Wasser und 414 cm³ 95prozentigem Alkohol in fünf gleichen Anteilen zu. Ein neuer Anteil wird immer erst nach Verbrauch des Alkalis hinzugefügt. Nach Zusatz des letzten Anteiles spült man die Lauge mit wenigen Kubikzentimetern Wasser und Alkohol nach. Nach zirka 15 stündigem Kochen ist alles Alkali verbraucht (die Lösung reagiert mit Lakmuspapier neutral oder schwach sauer). Hierauf wird der Alkohol aus einem lebhaft siedenden Wasserbad möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Äther und lauwarmem³ Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit lauwarmem Wasser gewaschen und in einen Erlenmeyer-Kolben umgefüllt. (Diese Operationen müssen in einem Zug ausgeführt werden, weil sich bei längerem Stehen der ätherischen Lösung oder bei Anwendung von kaltem Wasser aus der übersättigten ätherischen Lösung ein Niederschlag [*N,N*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1, 6-diamino-*n*-hexan] ausscheidet.) Nach möglichstem vollständigem Abdestillieren des Äthers (zuletzt aus einem lebhaft siedenden Wasserbad) wird der Rückstand noch warm, nach Zusatz einiger Tonsplitter, in einen Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure gebracht und evakuiert. Nach einigen Tagen erfolgt Krystallausscheidung, man läßt weitere 2 bis 3 Tage über Schwefelsäure im Vakuum stehen und verrührt die Masse während dieser Zeit öfters. Den erhaltenen zähen Krystallbrei bringt man mit im ganzen 300 bis 400 cm³ Äther in eine Reibschale, verreibt, saugt ab und wäscht den Niederschlag mit Äther. Das rohe, farblose *N,N*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1, 6-diaminohexan wiegt zirka 17·3 g. Aus dem klaren ätherischen Filtrat destilliert man den Äther wieder wie vorher möglichst vollständig ab und läßt wieder im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen. Den nach einigen Tagen ausfallenden Niederschlag verrührt man wiederholt, läßt im Vakuum stehen, bis der Krystallbrei nicht mehr dichter wird und saugt möglichst vollständig ab. Das Absaugen bei möglichst gutem Vakuum nimmt wegen der hohen Viskosität der Mutterlauge meist 2 bis 3 Tage in Anspruch.⁴ Danach preßt man den Niederschlag auf Ton ab und krystallisiert aus Ligroin um, wobei ein dunkel gefärbter, öligler Rückstand bleibt, von welchem man die heiße Ligroinlösung abgießt. Nach Auskrystallisieren wird die Ligroinmutterlauge durch Abdestillieren auf ein kleines Volum gebracht, wodurch sich weitere Mengen der Substanz gewinnen lassen. Auf diese Art werden zirka 24 g = 25·80/0 der Theorie (bezogen auf 1, 6-Dibromhexan) farbloses *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin vom Schmelzpunkt 72 bis 74° erhalten, welches noch nicht ganz rein ist, aber zur Darstellung des Hexamethylenimins ohne weiteres verarbeitet werden kann.

Zur Abspaltung des Toluolsulfonylrestes werden *a* g *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin mit $3a$ cm³ konzentrierter Salzsäure (d 1·19) 6 1/2 Stunden auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Die dunkel gefärbte Masse wird mit Wasser aufgenommen, das Toluol ausgeäthert, die wässrige Lösung von wenig braunschwarzem Niederschlag abfiltriert, mit überschüssiger Kalilauge unter Kühlung versetzt und mit

¹ Monatshefte f. Chemie, 48, 524 (1927). Inzwischen untersuchten wir den Einfluß des Zusatzes der Gesamtmenge der alkoholischen Lauge auf einmal oder in 14 gleichen Anteilen und der Erhöhung des Wassergehaltes der alkoholischen Lauge auf die Ausbeute an *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin. In allen Fällen erhielten wir nur schlechtere oder höchstens fast gleiche Ausbeuten, wie beim oben beschriebenen Verfahren.

² Diese Lösung ist nicht ganz homogen und wurde daher jedesmal durchgeschüttelt.

³ Man verwendet das Wasser so warm, als das mit Rücksicht auf den Äther möglich ist.

⁴ Diese Filtration wird ganz unmöglich, wenn die Mutterlauge infolge mangelhafter Ausführung der früheren Operationen noch wasserhaltig ist.

Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Nach Ansäuern mit der berechneten Menge Salzsäure wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Man erhält auf diese Weise das rohe Hexamethyleniminchlorhydrat als schwach bräunliche Krystallmasse in einer Ausbeute von zirka $92\cdot5\%$ der Theorie bezogen auf *N*-*p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin, $23\cdot8\%$ der Theorie bezogen auf 1,6-Dibromhexan.

Durch Umkrystallisieren des rohen Chlorhydrats aus einem Gemisch von 5 Vol. Aceton + 1 Vol. Alkohol wird das Hexamethyleniminchlorhydrat rein erhalten. Feine, rein weiße, nicht hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 236° (korr.).¹

v. Braun und Goll geben für den Schmelzpunkt des Hexamethyleniminchlorhydrats 222° an, während Schmidt dasselbe im Gegensatz zur Angabe dieser Forscher und zu unserem Befund als sehr hygroskopisch bezeichnet.

Für das orangefelbe Platinsalz des Hexamethyleniminchlorhydrats, das sich in Wasser ziemlich leicht und selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löst, fanden wir (l. c.) den Zersetzungspunkt 196 bis 197° (korr.). v. Braun und Steindorff beschreiben das Platinsalz als in rotgelben Nadeln krystallisierend, in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallwasserhaltig, vom Schmelzpunkt 149° (unter Aufschäumen). Schmidt bezeichnet das Platinsalz als hellgelb, in Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer löslich vom Zersetzungspunkt 191° .

Das Goldsalz erhält man leicht durch Vermischen einer Lösung von Chlorhydrat mit einer Lösung von Goldchlorid als gelben krystallinischen Niederschlag, der sich in warmem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löst. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. In offener Kapillare schmilzt es vom oberen Rand der Füllung von zirka 195° an allmählich unter Gasentwicklung und ist bei zirka 206° vollständig geschmolzen. Schärfer kann man den Schmelzpunkt unter schwacher Zersetzung bei zirka 206° (korr.) in zugeschmolzener Kapillare beobachten.

0·1900 g Substanz gaben 0·0867 g Au.

Ber. für $C_6H_{14}NCl_4Au$: Au $44\cdot90\%$;

gef.: Au $45\cdot63\%$.

Nach v. Braun und Steindorff fällt das Goldsalz als rotes Öl aus, welches zu einer unscheinbaren festen roten Masse erstarrt.

Das Pikrat fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Pikrinsäure und von freiem Hexamethylenimin sofort als gelber feinkrystallinischer Niederschlag aus. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kann aus Benzol gut umkrystallisiert werden. Es schmilzt scharf bei $146\cdot5^\circ$ (korr.).

0·1671 g Substanz gaben 0·2697 g CO_2 und 0·0720 g H_2O .

Ber. für $C_{12}H_{16}O_7N_4$: C $43\cdot88$, H $4\cdot92\%$;

gef.: C $44\cdot02$, H $4\cdot82\%$.

Das Pikrat verhält sich nach v. Braun und Steindorff wie das Goldsalz, nach Schmidt schmilzt es bei 85° .

¹ Den unkorrigierten Schmelzpunkt haben wir l. c. mit 234° angegeben.

Hexamethyleniminphenylthioharnstoff, bis jetzt nicht beschrieben, bildet sich sehr leicht unter schwacher Wärmeentwicklung beim Vermischen von alkoholischen Lösungen der freien Base und Phenylsenföf. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143° (korr.).

0·1152 g Substanz gaben 0·2792 g CO_2 und 0·0812 g H_2O .

0·2122 g > > 22·15 cm^3 N (18° , 756 mm).

0·1899 g > > 0·1923 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$: C 66·60, H 7·74, N 11·96, S 13·690/0;

gef.: C 66·10, H 7·89, N 11·99, S 13·910/0.

Für das *N,N*-Dimethylhexamethyleniminiumjodid fanden wir den Schmelzpunkt 265° (korr., in zugeschmolzener Kapillare unter geringer Zersetzung).¹ v. Braun und Steindorff und ebenso Schmidt geben für denselben 214 bis 215° an.

Wir stellten nun auch das Platinsalz mit dem entsprechenden Chlorid (aus dem Jodid mittels Silberchlorid) dar. Es ist orange-farben, sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Sein Zersetzungspunkt liegt bei zirka 233° (korr.).

0·1363 g Substanz gaben 0·0398 g Pt.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$: Pt 29·380/0;

gef.: Pt 29·200/0.

v. Braun und Steindorff und Schmidt bezeichnen dieses Platinsalz übereinstimmend als in kaltem und heißem Wasser schwer löslich und vom Zersetzungspunkt 245 bis 255° .

Reindarstellung des freien Hexamethylenimins.

Da wir auf möglichste Reinheit der freien Base zwecks Bestimmung ihrer physikalischen Konstanten Wert legten, benutzten wir zu ihrer Darstellung das durch Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol gereinigte, bei 236° schmelzende Chlorhydrat. Man trägt das feste Chlorhydrat in überschüssige 50 prozentige Kalilauge (am besten in einem Meßzylinder mit eingeschliffenem Stöpsel) ein, fügt noch festes pulverisiertes Kali hinzu, bis sich dieses nicht mehr löst, und schüttelt mehrmals mit wenig² wasserfreiem Äther aus, dessen oben aufschwimmende Lösung man nach Absetzen des Niederschlags jedesmal mit einer Pipette abhebt. Die vereinigten ätherischen Lösungen trocknet man mit festem Kali, gießt von letzterem vorsichtig ab und destilliert. Wird das Destillat nochmals destilliert, so erhält man das Hexamethylenimin ganz rein bei $138\cdot0$ bis $138\cdot2^{\circ}$ unter 749 mm siedend. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Bei -20° erstarrt es nicht nach einigen Stunden. Schmidt gibt für den Siedepunkt des Hexamethylenimins 126 bis 127° an, v. Braun und Goll finden Kp_{759} 134 bis 135° .

¹ L. c., 527.

² Hexamethylenimin ist, wie wir gefunden haben, mit Ätherdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes führten wir mit einem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer von 5 cm^3 Inhalt aus. Temperaturangaben korrigiert, Werte für die Dichte auf Wasser von 4° und den leeren Raum bezogen. Wir fanden:

$$d_4^{15.0} = 0.8841, \quad d_4^{20.0} = 0.8799, \quad d_4^{25.0} = 0.8770.$$

v. Braun und Goll finden für $d_4^{22} = 0.8643$, Schmidt gibt $d^{15} = 0.829$ an.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

0.2224 g Substanz im Anilindampf gaben 52.10 cm^3 Luft bei 19.2 und 738.3 mm .

Ber. für Molgew. 99.1 ;

gef.: $D = 3.660$ und Molgew. $= 106.1$.

Für n_D^{20} fanden wir den Wert 1.4654 . v. Braun und Goll geben $n_D^{20} = 1.4570$ an.

Das Benzoylhexamethylenimin, welches wir in gewöhnlicher Weise nach Schotten-Baumann darstellten, ging bei 12 mm konstant bei 190.0 bis 190.5° fast vollständig über. Beim Einkühlen in Eis-Kochsalz erstarrt es nach einigen Stunden zu einer harten Krystallmasse. Es schmilzt dann bei 36.0° (korr.).

0.1240 g Substanz gaben 0.3506 g CO_2 und $0.0937\text{ g H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$: C 76.79 , H 8.440% ;

gef.: C 77.11 , H 8.460% .

Nach v. Braun und Steindorff ist Benzoylhexamethylenimin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Aufspaltung des Benzoylhexamethylenimins.

5.0 g Benzoylhexamethylenimin wurden mit 5.1 g Phosphor-pentachlorid zusammengeschnmolzen und nach 5 Minuten langem Kochen am Rückfluß langsam abdestilliert. Nachdem das Phosphor-oxychlorid übergegangen war, destillierte die Hauptmenge bei 190 bis 200° über. Das Destillat wurde mit Wasser zersetzt, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit einem großen Überschuß von Phenolnatrium in alkoholischer Lösung $12\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, mit Wasserdampf destilliert, nach Kühlen des Rückstandes der Niederschlag abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren wurden 2.76 g 1,6-Diphenoxy-*n*-hexan $= 41.5\%$ der Theorie erhalten. Der Schmelzpunkt 83 bis 83.5° (korr.) ändert sich nicht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Der Mischschmelzpunkt mit aus reinem 1,6-Dibrom-*n*-hexan und Phenolnatrium in gleicher Weise dargestelltem 1,6-Diphenoxy-*n*-hexan zeigt keinen Unterschied.

0.1312 g Substanz gaben 0.3846 g CO_2 und $0.0925\text{ g H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 79.95 , H 8.21 ;

gef.: C 79.95 , H 7.89 .