

## Über zwei Synthesen des Heptamethylenimins

Von

Adolf Müller und Paul Bleier

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Versuche zur Synthese des Heptamethylenimins,  $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$ , des achtgliedrigen Ringhomologen des Piperidins, sind mehrmals in der Literatur beschrieben worden. Vor längerer Zeit reduzierte O. Wallach<sup>1</sup> das Suberonisoxim ( $\alpha$ -Ketoheptamethylenimin), welches durch Beckmannsche Umlagerung aus dem Suberonoxim erhalten wurde, mit Natrium und Amylalkohol. Dabei entstand eine Base von piperidinähnlichem Geruch, deren Menge jedoch nicht genügte, um analysenreine Präparate daraus herzustellen. Die von J. v. Braun und C. Müller<sup>2</sup> versuchten Methoden bestanden in der Einwirkung von Alkali auf 7-Brom-*n*-heptylamin,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$ , und in der Destillation des salzsauren 1,7-Diamino-*n*-heptans,  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Auf diesen beiden Wegen war es indessen nicht möglich, zu greifbaren Mengen der achtgliedrigen zyklischen Iminbase zu gelangen. In Anbetracht der schwierigen Bildung eines achtgliedrigen Ringes im allgemeinen ist das nicht überraschend, wenn man ins Auge faßt, daß die gleichen Reaktionen schon in der Hexanreihe nur sehr unvollkommen bzw. vielleicht überhaupt nicht zur Bildung des siebengliedrigen Hexamethylenimins führen. Durch intramolekulare Halogenwasserstoff-Abspaltung aus dem  $\zeta$ -Chlor- (oder  $\zeta$ -Brom)-*n*-hexylamin, Hlg.  $(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ , erhielten nämlich J. v. Braun und Mitarbeiter<sup>3</sup> eine Base in sehr geringer Ausbeute, die in ihren Derivaten gegenüber dem wahren Hexamethylenimin<sup>4</sup> beträchtliche Unterschiede aufweist, also ein unreines Produkt vorstellt. Die thermische Zersetzung des salzsauren 1,6-Diamino-*n*-hexans, welche nach F. Schmidt<sup>5</sup> Hexamethylenimin ergeben soll, liefert in Wirklichkeit unter Ringverengerung  $\alpha$ -Äthylpyrrolidin<sup>6</sup>. Desgleichen entsteht nach

<sup>1</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. 324, 1902, S. 308.    <sup>2</sup> J. v. Braun und C. Müller, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 4110.    <sup>3</sup> J. v. Braun und A. Steindorff, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 3083; J. v. Braun, *ibid.* 43, 1910, S. 2853; 46, 1913, S. 1788; J. v. Braun und O. Goll, *ibid.* 60, 1927, S. 1533.    <sup>4</sup> A. Müller und A. Sauerwald, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 727, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 727; A. Müller, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 568; A. Müller und P. Bleier, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 399, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 875.    <sup>5</sup> F. Schmidt, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1584.    <sup>6</sup> Der exakte Beweis dafür wurde erst vor kurzem erbracht; siehe darüber eine spätere Mitteilung in dieser Zeitschrift.

Blaise und Houillon<sup>7</sup> beim Erhitzen der Hydrochloride von Oktamethylen- bzw. Dekamethylen-diamin  $\alpha$ -*n*-Butyl- bzw.  $\alpha$ -*n*-Hexyl-pyrrolidin. Daher ist die Bildung von Heptamethylenimin bei der Destillation des salzsauren 1,7-Diamino-*n*-heptans sehr unwahrscheinlich.

Die Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem 7-Brom-*n*-heptylamin wurden in den letzten Jahren von R. Takamoto<sup>8</sup> wieder aufgenommen. Dabei wird nach den Angaben dieses Autors eine Base von piperidinähnlichem Geruch (Kp.<sub>754</sub> 174—175°) in theoretischer Ausbeute erhalten, die Takamoto als Heptamethylenimin anspricht, ohne indessen einen Beweis für ihre Struktur zu geben. Takamoto vergleicht bloß das Platinsalz seines Heptamethylenimins, dessen Zersetzungspunkt er mit 218—219° angibt, mit dem Platinsalz einer Base, welches nach J. v. Braun und C. Müller<sup>9</sup> von 205° angefangen sich schwärzt und bei 238° unter Aufschäumen schmilzt. Dabei übersieht aber Takamoto, daß diese Angabe der genannten Forscher sich gar nicht auf das Platinsalz des Heptamethylenimins, sondern eines Polymeren desselben bezieht, dessen Bildung J. v. Braun und C. Müller bei Abspaltung von Bromwasserstoff aus 7-Brom-*n*-heptylamin annehmen. Die Deutung der von Takamoto beschriebenen Base als Heptamethylenimin erscheint daher durchaus nicht hinreichend begründet<sup>10</sup>.

Ein Weg, der zur Bildung des 2-Methyl-heptamethylenimins führen soll, wurde von S. Gabriel<sup>11</sup> angegeben. Durch Reduktion des  $\zeta$ -Amino-*n*-hexyl-methylketons,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , mit Natrium und absolutem Alkohol erhielt nämlich dieser Forscher eine Base, für die er die Formulierung als 2-Methyl-heptamethylenimin im Hinblick auf die Entstehung dieser Base für nächstliegend ansieht. Gabriel stützt diese Auffassung auf die Verschiedenheit seines Reduktionsproduktes vom *d,l*-Coniin und 2-Butyl-pyrrolidin, gibt aber sonst keinen Konstitutionsbeweis.

Wir setzen Zweifel in die Richtigkeit dieser Auffassung, zumal das in analoger Weise von S. Gabriel<sup>12</sup> durch Reduktion des  $\epsilon$ -Amino-*n*-amyl-methylketons erhaltene 2-Methyl-hexamethylenimin, für dessen Konstitution gleichfalls kein direkter Beweis gegeben wurde, einige Ähnlichkeit mit dem  $\alpha$ -Äthyl-piperidin zeigt, wie ein Vergleich der betreffenden Konstanten erkennen läßt<sup>13</sup>.

Für die Synthese des Heptamethylenimins, welches obigen Ausführungen zufolge als nicht bekannt gelten darf, schienen uns die beiden Reaktionen in Betracht zu kommen, welche

<sup>7</sup> E.-E. Blaise und L. Houillon, Compt. rend. 142, 1906, S. 1541; 143, 1906, S. 361; E.-E. Blaise und A. Cornillot, ibid. 178, 1924, S. 1617. <sup>8</sup> R. Takamoto, Journ. pharm. Soc. Japan, 48, S. 94 (Chem. Centr. 1928, II, S. 1329). <sup>9</sup> J. v. Braun und C. Müller, loc. cit. S. 4117. <sup>10</sup> Eine Neuuntersuchung über die Abspaltung von Bromwasserstoff aus 7-Brom-*n*-heptylamin und aus  $\zeta$ -Brom-*n*-hexylamin ist in diesem Laboratorium im Gange. <sup>11</sup> S. Gabriel, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 361. <sup>12</sup> S. Gabriel, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 1262. <sup>13</sup> Eine Neuuntersuchung über die letztere Reduktion und eine Darstellung des 2-Methyl-hexamethylenimins auf anderem Wege sind in Vorbereitung und es soll darüber in einiger Zeit berichtet werden.

nach den bisherigen Untersuchungen allein die Gewinnung des Hexamethylenimins<sup>14</sup> in reinem Zustand ermöglichen: I. die Reduktion des Suberon-isoxims ( $\alpha$ -Ketoheptamethylenimins) mit Natrium und Alkohol und II. die Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,7-Dibrom-*n*-heptan bei Gegenwart von Alkali in alkoholisch-wässriger Lösung. Die erstere Reaktion wurde unter Anwendung von Natrium und Amylalkohol von Wallach, wie eingangs erwähnt, bereits versucht. Da die Reduktion des Zykhlohexanonisoxims mit Natrium und wasserfreiem Äthylalkohol zum heptazyklischen Imin, wie wir vor einiger Zeit feststellen konnten<sup>14</sup>, ziemlich gut verläuft, benutzten wir auch hier Äthylalkohol anstatt Amylalkohol. Durch besondere Versuche wurde zunächst das günstigste Verhältnis der Menge Zykhlohexanonisoxim zum Natrium und Alkohol ermittelt, um mit Hilfe dieses leicht zu beschaffenden Materials ein ungefähres Bild über die vermutlich günstigsten Mengen beim schwer zugänglichen Suberonisoxim, sofern das überhaupt möglich ist, zu gewinnen. Die zur Darstellung des letzteren dienende Korksäure wurde teils von Schering-Kahlbaum bezogen; teils aus 1,6-Dibrom-*n*-hexan über das Dinitril von uns hergestellt. Man erhält so die Korksäure in reinem Zustand und in guter Ausbeute. Besonders aber mit Rücksicht auf eine neuere Arbeit von I. Vogel<sup>14</sup>, wonach zur Darstellung des Suberons ein Gemisch von Korksäure und Azelainsäure, wie es durch Oxydation von Rizinolsäure sich ergibt, anstatt reiner Korksäure vorteilhaft benutzt werden kann, halten wir den Weg über das 1,6-Dibrom-*n*-hexan zur Darstellung des Suberons für zu umständlich. Dennoch geben wir die zur Gewinnung der Korksäure ausgearbeitete Methode hier an, weil sie über das Korksäuredinitril führt, welches auf die weiter unten angegebene Weise gut bereitet werden kann.

Durch Reduktion des Suberonisoxims mit Natrium und absol. Alkohol erhielten wir neben Heptamethylenimin in überwiegender Menge eine schwer flüchtige Base (oder ein Gemenge von solchen), die wir nicht weiter untersuchten. Ihre Bildung ist schon von Wallach (loc. cit.) beobachtet worden. Aus 56 g reinem kristallisiertem Suberonisoxim konnten wir nur 0.79 g Heptamethylenimin, entsprechend 1.5% der Theorie gewinnen. Die von uns gefundene Molekularrefraktion deutet indessen darauf hin, daß die Base noch nicht ganz rein ist. Ihre wichtigsten physikalischen Konstanten wurden in erster Annäherung bestimmt. Dagegen ist es gelungen, das Chloraurat und das *N*-Benzoylderivat des Heptamethylenimins in reinem Zustand darzustellen. Bezüglich aller Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

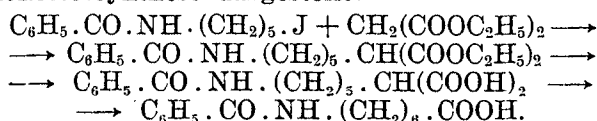
Der Beweis für die Konstitution des Reduktionsproduktes als Heptamethylenimin wurde auf folgendem Wege

<sup>14</sup> I. Vogel, Journ. Chem. Soc. London, 1928, S. 2032; 1929, S. 721.

erbracht. Aus Untersuchungen von Schotten<sup>15</sup> und Bunzel<sup>16</sup> ist bekannt, daß durch oxydative Aufspaltung der *N*-Benzoylderivate des Piperidins und  $\alpha$ -Pipekolins mit Kaliumpermanganat  $\delta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-valeriansäure bzw.  $\delta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-kapronsäure erhalten werden. In gleicher Weise ergibt das *N*-Benzoyl-hexamethylenimin die  $\varepsilon$ -(Benzoyl-amino)-*n*-kapronsäure<sup>17</sup>. Das *N*-Benzoyl-heptamethylenimin mußte also durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-heptyl(önanth)-säure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$ , übergehen. Diese Aufspaltung erfolgt tatsächlich mit einer Ausbeute von ca. 41% der Theorie. Man erhält die Säure sofort in fast reinem Zustand bei ihrer Abscheidung mit Salzsäure. Die so gewonnene Säure mußte mit auf anderem Wege dargestellter  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure von unzweifelhafter Konstitution verglichen werden.

Zu diesem Zweck bereiteten wir die letztere zunächst durch Benzoylierung der nach Wallach<sup>18</sup> durch Aufspaltung des Suberonisoxims mit Salzsäure erhaltenen  $\zeta$ -Amino-heptylsäure nach Schotten-Baumann. (Man kann die benzoilierte Aminosäure auch als Nebenprodukt der Darstellung des Suberonisoxims, wie weiter unten beschrieben, in beträchtlicher Menge und in reinem Zustand leicht gewinnen.) Die  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure zeigt, wie wir festgestellt haben, die Erscheinung der Dimorphie. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt die Säure bei 90°. Nach Erstarren wird der Schmelzpunkt bei neuerlichem Erhitzen bei 86°, zuweilen (aber selten) auch wieder bei 90° gefunden.

Dieselbe Säure wurde von G. Zemplén und Z. Csürös<sup>19</sup>, ausgehend vom *N*-Benzoyl- $\varepsilon$ -jodamylamin, mit Hilfe der Malonestersynthese dargestellt:



Die genannten Forscher finden den Schmelzpunkt der  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure bei 81–82° liegend und erwähnen nichts von ihrer Dimorphie. Da diese Angaben mit unseren Beobachtungen nicht in guter Übereinstimmung standen, haben wir die gegebene Vorschrift für die voranstehende Synthese nachgearbeitet und neben geringen Abweichungen, von denen weiter unten die Rede ist, für den Schmelzpunkt der aus Benzol umkristallisierten Säure die Temperatur von 86° gefunden. Nach Umlösen aus Wasser schmilzt diese Säure bei 90° und zeigt nach Erstarren beim neuerlichen Erhitzen

<sup>15</sup> C. Schotten, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2545; 21, 1888, S. 2235. <sup>16</sup> H. Bunzel, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 1053. <sup>17</sup> A. Müller, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 563. <sup>18</sup> O. Wallach, Liebig's Ann. 372, 1899, S. 206. <sup>19</sup> G. Zemplén und Z. Csürös, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2119, 2123; Z. Csürös, Magyar chem. Folyóirat 35, S. 113 (Chem. Centr. 1930, I, S. 1461).

wieder den Schmelzpunkt 86°. Andererseits erhielten wir durch Umkristallisieren des durch Benzoylierung von  $\zeta$ -Amino-heptylsäure gewonnenen Produktes aus Benzol die Säure vom Schmelzpunkt 86°. Der Mischschmelzpunkt der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen, tiefer schmelzenden Modifikationen (aus Benzol) liegt scharf bei 86°, der Mischschmelzpunkt der höher schmelzenden Formen (aus Wasser) scharf bei 90° und beim Wiederschmelzen nach Erstarren bei 86°. Die Identität der beiden Säuren ist daher erwiesen und ihre Konstitution durch ihre Bildungsweisen festgestellt.

Mit jeder von diesen beiden unter sich identischen Säuren zeigt nun die durch Aufspaltung des *N*-Benzoyl-heptamethylenimins erhaltene Säure volle Übereinstimmung in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, insbesondere zeigen die Mischschmelzpunkte auch die oben beschriebene Erscheinung der Dimorphie beim Wiedererhitzen nach dem Erstarren. Wir betrachten diese Tatsachen als hinreichenden Beweis für die Konstitution des von uns erhaltenen Heptamethylenimins.

Durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,7-Dibrom-*n*-heptan bei Gegenwart von Alkali erhielten wir ein Öl, das höchstwahrscheinlich neben *N-p*-Toluolsulfonyl-heptamethylenimin,  $(\text{CH}_2)_7 > \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , und *N,N'*-Bis-*p*-toluol-sulfonyl-1,7-diamino-*n*-heptan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , noch *p*-Toluol-sulfonylderivate von höhermolekularen Basen mit mehreren Stickstoffatomen enthielt, welche ihre Entstehung der Wechselwirkung zwischen mehreren Molekülen der an der Reaktion beteiligten Stoffe verdanken und offene Ketten oder auch geschlossene Ringe vorstellen können. Während aber das mit 1,6-Dibrom-*n*-hexan dargestellte Öl nach kurzer Zeit Kristalle ausscheidet und die Gewinnung des Hexamethylenimins und des Hexamethyldiamins aus den entsprechenden Sulfonylderivaten dadurch leicht ermöglicht wird, ist dies in der Heptanreihe nicht der Fall. Das Öl konnte in keiner Weise zur Kristallisation gebracht werden. Unter der Annahme, daß die Reaktion in dem oben angedeuteten Sinne verläuft, sollte es möglich sein, durch Erhitzen des Öles mit konzentrierter Salzsäure die *p*-Toluol-sulfonylreste abzuspalten und nach Übersättigen mit Alkali durch Wasserdampfdestillation die leichter flüchtigen Basen von den schwer flüchtigen zu trennen. Da die Bildung des achtgliedrigen Ringes nur in geringem Ausmaße erwartet werden konnte und daher die Einsetzung von beträchtlichen Mengen 1,7-Dibrom-*n*-heptan in den Versuch unumgänglich schien, um einen Erfolg zu erzielen, wurden erst Versuche in der Hexanreihe<sup>20</sup> vorgenommen, um die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zu

<sup>20</sup> Diese Versuche wurden von Erich Feld ausgeführt. Für die Darstellung des Hexamethylenimins bietet dieses Verfahren, da die Basen durch fraktionierte Destillation getrennt werden müssen, gegenüber dem früher beschriebenen<sup>4</sup> keinen Vorteil.

prüfen, in der Erwartung allerdings, daß das einmal gebildete Heptamethylenimin bei der weiteren Aufarbeitung nicht wesentlich unbeständiger sei als das Hexamethylenimin<sup>21</sup>.

Die Versuche<sup>20</sup> mit dem 1,6-Dibrom-*n*-hexan zeigten, daß das Hexamethylenimin nach diesem Verfahren der direkten Aufspaltung des Öles mit Salzsäure in ungefähr ebenso guter Ausbeute sich gewinnen läßt, wie nach der früher von dem einen von uns und A. Sauerwald<sup>4</sup> ausgearbeiteten Methode. Bei den auf Grund dieser Erfahrungen mit 1,7-Dibrom-*n*-heptan angestellten Versuchen erhielten wir 0.68 g rohes Heptamethylenimin, entsprechend einer Ausbeute von 0.8% der Theorie.

Das zuletzt besprochene Verfahren ergibt das Heptamethylenimin indessen noch weniger rein wie die Reduktion von Suberonisoxim. Das kommt in der schwierigen Herausarbeitung seiner Derivate in reinem Zustand zum Ausdruck. Trotzdem ist es uns gelungen, durch den Mischschmelzpunkt beim Chloraurat die Identität der auf verschiedenen Wegen synthetisierten Basen festzustellen und den Beweis für die Konstitution als Heptamethylenimin auch in diesem Falle, unabhängig von der aus Suberonisoxim erhaltenen Base, zu führen. Das *N*-Benzoylderivat der aus 1,7-Dibrom-*n*-heptan und *p*-Toluolsulfamid dargestellten Base ergab durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (neben Benzoessäure) eine Säure, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit der durch Benzoylierung der  $\zeta$ -Amino-heptylsäure dargestellten  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure erwies. Insbesondere wurde auch hier beim Mischschmelzpunkt die oben erwähnte Dimorphie beobachtet.

Die Ausbeuten der beiden von uns versuchten Methoden zur Synthese des Heptamethylenimins sind von derselben Größenordnung und weisen übereinstimmend auf eine recht geringe Bildungstendenz dieser achtgliedrigen zyklischen Iminbase hin.

### Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von Paul Bleier.)

#### I. Darstellung des Heptamethylenimins durch Reduktion von Suberonisoxim.

##### Korksäuredinitril und Korksäure.

237 g 1,6-Dibrom-*n*-hexan<sup>22</sup> werden in einem 5-l-Rundkolben<sup>23</sup> mit einer Lösung von 190 g Zyankalium (98–100%)

<sup>21</sup> Inwieweit das tatsächlich zutrifft, entzieht sich noch unserer Beurteilung.

<sup>22</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 524, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 524.

<sup>23</sup> Man verwendet zweckmäßig einen großen Kolben und gute Siederleichter, weil das Reaktionsgemisch stark zum Siedeverzug neigt.

in 450  $cm^3$  Wasser und 900  $cm^3$  Alkohol (96%) ca. 12 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad gekocht. Man destilliert den Alkohol im Wasserdampfstrom ab, äthert den Rückstand aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge des Korksäuredinitrils unter 12 mm Hg bei 178—180° über. Die Ausbeute beträgt 76—80% der Theorie.

Wie mehrere Versuche erwiesen, läßt sich das Dinitril mit Alkalien oder mit Schwefelsäure nur mit schlechter Ausbeute in Korksäure überführen. Sehr gut gelingt die Verseifung hingegen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr bei 120°. Einfacher und besonders bei Verwendung größerer Mengen vorteilhafter verfahren wir in folgender Weise: 62 g reines Dinitril wurden mit 227  $cm^3$  konzentrierter Salzsäure (*d* 1.19) erst ca. 2 Stunden im Wasserbad von etwa 50° erwärmt, über Nacht stehen gelassen, dann ungefähr einen halben Tag im siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und wieder über Nacht stehen gelassen. Man bringt die Masse mit dem Spatel in eine Reibschale, verreibt mit ca. 250  $cm^3$  Wasser, saugt ab, wäscht einige Male mit wenig Wasser und trocknet auf dem Wasserbad. So erhält man ca. 73 g = 92% der Theorie an fast farbloser reiner Korksäure vom Schmelzpunkt 143°.

#### Suberon und Suberonisoxim.

Die Korksäure wurde nach den Angaben von I. Vogel<sup>24</sup> in das Suberon übergeführt, die wir im wesentlichen und insbesondere in bezug auf die Ausbeute bestätigen können. Wir destillierten ein Gemisch von 100 g reiner Korksäure mit 100 g reinstem Eisenpulver des Handels und 5 g kristallisiertem Bariumhydroxyd aus einem  $\frac{1}{2}$ -*l*-Jenaer-Fraktionierkolben<sup>24</sup> im Luftbad. Erst geht etwas Wasser über, dann von etwa 290° an das Suberon. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert, meist auf 310—320° gehalten und schließlich bei ca. 380° einige Stunden erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Wir erhitzen im ganzen ca. 3 Tage und Nächte ohne Unterbrechung<sup>25</sup>. Das Destillat ist anfangs farblos, später schwach violett gefärbt. Es wurde nach den Angaben von I. Vogel aufgearbeitet. Aus dem Vorlauf und Rückstand der Vakuumdestillation des Suberons kann über die Bisulfitverbindung noch etwas reines Suberon gewonnen werden. Wir erhielten aus insgesamt 402 g Korksäure 88 g reines Suberon.

<sup>24</sup> I. Vogel (loc. cit. S. 2033 f.) verwendet für 100 g Korksäure einen 2-*l*-Kolben; da bei Anwendung des obigen Gemisches ein nennenswertes Schäumen nicht eintrat, hielten wir es für vorteilhaft einen kleineren Kolben zu verwenden. <sup>25</sup> Eine Unterbrechung des Erhitzens scheint nach unserer Erfahrung ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute zu sein.

Das Suberonoxim wurde nach der Vorschrift von Markownikoff<sup>26</sup> gewonnen, zu welcher wir einige Ergänzungen geben. 46 g reines Suberon und 32.2 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in einem geräumigen Kolben durch Zusatz von 80%igem Alkohol unter Kochen am Rückflußkühler gelöst (Braunfärbung). Dazu sind 85—90 cm<sup>3</sup> dieses Alkohols erforderlich. Dann werden 36.8 g wasserfreies Natriumkarbonat vorsichtig zugesetzt und etwa 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man versetzt mit Wasser bis zur Auflösung des Natriumchlorids, schüttelt nach Hinzufügen eines der oberen Schicht gleichen Volums tief siedenden Petroläthers (Kp. bis 40°), trennt und wiederholt das Ausschütteln noch ein- oder zweimal mit wenig Petroläther. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden mit geglühter Pottasche getrocknet und nach Verjagen des Petroläthers der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei das Suberon nach sehr geringem Vorlauf farblos übergeht. Kp.<sub>11</sub> 112°. Ausbeute 48.5 g = ca. 93% der Theorie.

Das Suberonisoxim erhielten wir in folgender Weise nach Wallach<sup>27</sup>. Je 10 g Suberonoxim werden in einem 250-cm<sup>3</sup>-Rundkolben in 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (100 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure + 20 cm<sup>3</sup> Wasser) gelöst, wobei Erwärmung und Braunfärbung auftritt. Dann erhitzt man sogleich bei schräggestelltem Kolbenhals auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme bis zum beginnenden Aufwallen und entfernt in diesem Augenblick sofort die Flamme. Nach einigem Erkalten wird in ein starkwandiges Becherglas gegossen und mit wenig Wasser nachgespült. In diesem Gefäß sammelt man die dunkelbraune schwefelsaure Lösung aus mehreren Operationen auf. Nun wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und Umrühren durch langsames Zutropfen der berechneten Menge 25%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht, wobei die Temperatur nie über +10° steigen soll. Man saugt vom abgetrennten Natriumsulfat ab, wäscht mit wenig Eiswasser nach und extrahiert das Filtrat im Extraktionsapparat mit Äther. Nach Verjagen des letzteren wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält das Suberonisoxim ohne Vorlauf sehr konstant siedend vom Kp.<sub>8,5</sub> 143—144° in einer Ausbeute von 72—74% der Theorie. Im Destillierkolben bleibt nur ein geringer brauner Rückstand. Das so gewonnene Produkt ist farblos, erstarrt leicht nach kurzer Zeit kristallinisch und ist, wie wir festgestellt haben, hygroskopisch.

### Reduktion des Zylohexanonisoxims und des Suberonisoxims.

Wir untersuchten die Abhängigkeit der Ausbeute an Hexamethyleniminhydrochlorid von der Änderung des Ver-

<sup>26</sup> W. Markownikoff, J. prakt. Chem. 49, 1894, S. 418. <sup>27</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. 309, 1899, S. 19; 312, 1899, S. 205. Über die Ausführung der Reaktion beim Zylohexanonisoxim vgl. auch L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 4, 1921, S. 477.



hältnisses des angewandten Zyklohexanonisoxims zum Natrium und Alkohol, wobei das Verhältnis zwischen Natrium und Alkohol immer konstant blieb, unter Einhaltung der von uns bereits mitgeteilten<sup>1</sup> sonstigen Versuchsbedingungen. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß durch Ausführung des Versuchs mit geringeren oder größeren Mengen (5 *g* Isoxim, 25 *g* Natrium, 250 *g* Alkohol und 30 *g* Isoxim, 150 *g* Natrium, 1500 *g* Alkohol) dieselben Ausbeuten von ca. 18% der Theorie sich ergeben, wurde folgende Reihe von Versuchen ausgeführt:

<i>g</i> Isoxim	<i>g</i> Natrium	<i>g</i> abs. Alkohol	<i>g</i> Hydrochlorid
5	10	100	0·85
5	15	150	0·98
5	25	250	1·09
5	40	400	1·18
5	75	750	0·76 <sup>2a</sup>

Obwohl die höchste Ausbeute bei Anwendung von 400 *g* abs. Alkohol auf 5 *g* Isoxim erreicht wird, dürfte die von uns früher (*loc. cit.*) gegebene Vorschrift (entsprechend 250 *g* Alkohol auf 5 *g* Isoxim) für die praktische Ausführung mit Rücksicht auf den anderenfalls erforderlichen großen Alkoholverbrauch am besten geeignet sein.

Die Reduktion des Suberonisoxims führten wir genau in derselben Weise durch wie die Reduktion des Zyklohexanonisoxims (*loc. cit.*), wobei auf je *a g* Suberonisoxim 5 *a g* Natrium und 50 *a g* abs. Alkohol zur Anwendung gelangten. (Auf Grund der obigen Versuche stand eine wesentliche Steigerung der Ausbeute durch weitere Erhöhung der Mengen Natrium und Alkohol nicht zu erwarten; andererseits erschien eine solche bedenklich, weil das gebildete Heptamethylenimin infolge so veränderter Konzentration und Versuchsdauer vielleicht einer teilweisen Wiederaufspaltung unterliegen könnte.) In fünf Versuchen wurden im ganzen 60·5 *g* Suberonisoxim reduziert. Zur Gewinnung des gebildeten Heptamethylenimins wurde nach Auflösen des Natriums und Zusatz von Wasser der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und die Wasserdampfdestillation unterbrochen, sobald im wesentlichen kein Alkohol mehr übergang. Der Alkohol führt das gesamte Heptamethylenimin und eine oder mehrere höher siedende Basen mit sich. Das alkalische Destillat wurde mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches eingedampft. Es hinterbleibt ein auf dem Wasserbad ölig brauner Rückstand, der von wenig kristallinischer Substanz durchsetzt ist, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, vollständig kristallinisch erstarrt und sich als hygroscopisch erweist.

<sup>2a</sup> Dieser eine Versuch wurde von Erich Feld ausgeführt.

Die wässrige Lösung dieses Gemenges von Hydrochloriden (daß ein solches vorliegt, wird weiter unten gezeigt) gibt mit konzentrierter Goldchloridlösung in der Kälte sofort einen gelben, kristallinen Niederschlag, der in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und daraus gut umgelöst werden kann. Nach Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum zeigt dieses Chloraurat, in zugeschmolzener Kapillare in einen auf ca. 170° vorgewärmten Rothschen Apparat eingesenkt, bei sehr langsamem Weitererhitzen Sintern von etwa 173° an, undeutliches Schmelzen unter geringer Gasentwicklung bei 183° bis 185° und vollständiges Schmelzen zu einer rotbraunen, klaren Flüssigkeit bei 188° (korr.).

Die Analyse des Salzes weist auf das Chloraurat des Heptamethylenimins hin.

4·195 mg Substanz gaben 2·970 mg CO<sub>2</sub>, 1·445 mg H<sub>2</sub>O  
0·0888 g " " 0·0388 g Au.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NCl<sub>4</sub>Au: C 18·54, H 3·56, Au 43·52%.

Gef.: C 19·31, H 3·85, Au 43·69%.

Bei fortgesetzter Wasserdampfdestillation nach Abdestillieren des Alkohols erhielten wir in gleicher Weise ein offenbar nicht einheitliches Hydrochlorid, das mit Goldchlorid auch nach einigen Wochen keinen kristallinen Niederschlag gibt. Daher nehmen wir an, daß das eben beschriebene kristallinische Goldsalz, obwohl aus einem Gemenge von Hydrochloriden gewonnen, nur vom Heptamethylenimin herrührt.

#### Darstellung des freien Heptamethylenimins.

Das, wie oben beschrieben, aus dem alkoholischen Destillat gewonnene Gemenge der Hydrochloride (3·73 g aus 56 g Suberonisoxim) wurde mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge behandelt, die in Freiheit gesetzten Basen mit Äther aufgenommen und die Lösung mit festem Kali und metallischem Natrium getrocknet. Nach Abtrennung von den Trockenmitteln (durch Zentrifugieren) und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Die zwischen 158° und 173° übergehende Fraktion (1·24 g) wurde einer Rektifikation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf bis 157° ging die Base von 157—166° über (0·79 g), die Hauptmenge davon zwischen 162° und 164°. Bei weiterem Erhitzen des Metallbades steigt die Temperatur nicht über 166°, sondern sinkt langsam wieder, wobei im Destillierkolben eine beträchtlich höher siedende Base zurückbleibt.

Die oben erwähnten Hydrochloride von schwerer flüchtigen Basen (aus fünf Reduktionen vereinigt) wurden in ähnlicher Weise aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: I. Eine geringe Menge, die bis 200° siedet und nicht erstarrt; II. Kp. 200—230°, erstarrt sehr leicht zu farblosen Kristallen; III. Kp. 230 bis 305°, teilweise zersetzt. Diese Substanzen wurden nicht näher untersucht.

Das so gewonnene Heptamethylenimin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem, piperidinähn-

lichem Geruch. Es erstarrt nicht beim Einkühlen in Eis-Kochsalz während ca. 5 Stunden. Für das spezifische Gewicht, mit einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer von ca.  $0.56 \text{ cm}^3$  Inhalt bestimmt, ergab sich der Wert  $d_4^{17} = 0.869$  für den Brechungsexponenten  $n_D^{17} 1.5262$ . Mit diesen Werten findet man für die Molekularrefraktion nach der Lorentz-Lorenz'schen Formel  $MR = 39.97$ . Aus den Werten für C 2.418, H 1.100, N (in sekundären aliphatischen Aminen) 2.499 berechnet, beträgt  $MR$  35.93. Die Abweichung der gefundenen Molekularrefraktion vom theoretischen Wert deutet darauf hin, daß die Base noch nicht in reinem Zustand vorliegt. Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Nitrobenzoldampf gaben  $0.1600 \text{ g}$  Substanz  $38.4 \text{ cm}^3$  Luft (über Wasser bei  $20.5^\circ$  und  $737 \text{ mm}$ ). Daraus folgt für die Dampfdichte (bezogen auf Luft = 1) 3.662.

Mol.-Gew. gef. 106.1, Mol.-Gew. ber. 113.1.

Das Pikrat des Heptamethylenimins fällt als gelber kristallinischer Niederschlag beim Vermischen von ätherischen Lösungen der freien Base und der berechneten Menge Pikrinsäure sofort aus. Es wurde aus Wasser umkristallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $147\text{--}148^\circ$  (korr.). Dieses Pikrat scheint, wie die Analyse zeigt, vielleicht noch nicht ganz rein zu sein.

$4.200 \text{ mg}$  Substanz gaben  $6.810 \text{ mg CO}_2$ ,  $2.005 \text{ mg H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_4$ : C 45.59, H 5.30%.

Gef.: C 44.22, H 5.34%.

Das *N*-Benzoyl-heptamethylenimin wird nach Schotten-Baumann leicht und in sehr guter Ausbeute erhalten. Es ist ein farbloses Öl vom  $\text{Kp.}_{13} 196\text{--}197^\circ$ , welches weder nach Einkühlen in Eis-Kochsalz während einiger Stunden, noch nach einigen Wochen bei Raumtemperatur erstarrt.

$5.065 \text{ mg}$  Substanz gaben  $14.290 \text{ mg CO}_2$ ,  $3.860 \text{ mg H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ : C 77.36, H 8.82%.

Gef.: C 76.95, H 8.53%.

#### Aufspaltung des *N*-Benzoylheptamethylenimins.

Zu  $0.135 \text{ g}$  des Benzoylderivates in ca.  $6 \text{ cm}^3$  Wasser (in einem weithalsigen  $100\text{-cm}^3$ -Rundkolben) wurde bei ca.  $65^\circ$  unter ständigem starkem Rühren eine Lösung von  $0.144 \text{ g}$  Kaliumpermanganat (die theoretische Menge + 10%) in  $10 \text{ cm}^3$  Wasser in sechs Anteilen zugesetzt, wobei ein neuer Zusatz (unter Nachspülen mit ein wenig Wasser) immer erst nach Entfärbung erfolgte. Nach ca. 6 Stunden ist alles Kaliumpermanganat verbraucht. Danach wird etwas verdünnt und noch ca.

½ Stunde bei 100° weitergerührt. Nach Absaugen vom Braunstein wird die Lösung zur Entfernung etwa unveränderten Benzoyl-derivates ausgeäthert und die wässrige Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Diese ganz schwach alkalisch reagierende Lösung wird mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzt. Dabei fällt ein Öl aus, das nach einigen Minuten kristallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 0.064 g = 41.3% der Theorie. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 88.6° (korr.) und beim Wiederschmelzen nach dem Erstarren (welches nach Herausnehmen aus dem Roth-schen Apparat nach einigen Minuten erfolgt) bei 85° (korr.). Nach Umkristallisieren aus Wasser erhöht sich der Schmelzpunkt auf 90° bzw. 86° (korr.). Es wird also fast reine  $\zeta$ - (Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure durch Salzsäure ausgefällt. Der Mischschmelzpunkt mit nach jeder der weiter unten angegebenen Methoden hergestellter  $\zeta$ - (Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure von unzweifelhafter Konstitution liegt bei 90° und nach Erstarren und Wiederschmelzen bei 86° (korr.).

3.870 mg Substanz gaben 9.575 mg CO<sub>2</sub>, 2.610 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N: C 67.43, H 7.69%.

Gef.: C 67.48, H 7.55%.

#### $\zeta$ - (Benzoyl-amino)-*n*-heptyl(önanth)-säure.

1.05 g Suberonisoxim wurden mit 4 g 20%iger Salzsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Salzsäureruches wurde der Rückstand (1.46 g) aus einem Gemisch von 5 Vol. abs. Äther und 1 Vol. abs. Alkohol umkristallisiert. Das so gereinigte Hydrochlorid der  $\zeta$ -Amino-*n*-heptylsäure ist luftbeständig und schmilzt bei 112° (korr.). R. Takamoto<sup>29</sup> gibt den Schmelzpunkt dieses Hydrochlorides mit 97—99° an.

Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann läßt sich aus diesem Hydrochlorid leicht die  $\zeta$ - (Benzoylamino)-*n*-heptylsäure darstellen. Um die mit Salzsäure ausgefällte Säure von daneben gebildeter Benzoessäure zu trennen, verreibt man jene wiederholt mit Äther, filtriert, wäscht mit Äther und kristallisiert aus Wasser um. Die Säure schmilzt dann bei 89—90° (korr.) und beim Wiederschmelzen nach Erstarren bei 85—86° (korr.).

Eine beträchtliche Menge dieser Benzoyl-aminosäure läßt sich leicht als Nebenprodukt der Darstellung des Suberonisoxims wie folgt gewinnen.

Bei der Umlagerung des Suberonoxims zum Isoxim mittels Schwefelsäure wird ein Teil des gebildeten Isoxims sofort unter Aufnahme von Wasser zu  $\zeta$ -Amino-*n*-heptylsäure aufgespalten. Diese Säure ist als Natriumsalz in der dunkelbraunen, wässrigen Lösung enthalten, aus welcher

<sup>29</sup> R. Takamoto, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, Nr. 9, S. 109 (Chem. Centr. 1928, II, S. 2549).

das Suberonisoxim mit Äther extrahiert wurde. Man zieht von dem Gewicht des angewandten Oxims ( $a g$ ) das Gewicht des erhaltenen Isoxims ( $b g$ ) ab und nimmt an, daß die Differenz ( $a-b g$ ) die Aufspaltung zur Säure erlitten hat. Zur Benzoylierung verwendet man auf ein Äquivalent Oxim ( $a-b g$ )  $1\frac{1}{2}$  Äquivalente Benzoylchlorid und ca. 3 Äquivalente Natriumhydroxyd.

Man fügt die so berechnete Menge Natronlauge zur aus-geätherten Lösung und destilliert ca. 2 Stunden lang mit Wasserdampf. Dadurch soll der Äther entfernt und etwa noch vorhandene Spuren von Isoxim zum Natriumsalz der Aminosäure aufgespalten werden. Man kühlt die Lösung in Eis ein, fügt etwas Benzoylchlorid hinzu, schüttelt auf der Maschine bis zur Auflösung des letzteren, kühlt wieder in Eis ein und wiederholt diese Operationen einige Male, bis die Gesamtmenge Benzoylchlorid gelöst ist. Man versetzt mit überschüssiger Salzsäure, bis nichts mehr ausfällt, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Wasser und destilliert mit Wasserdampf, um die Benzoessäure zu entfernen. Nach Erkalten wird der bräunliche kristallinische Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus viel kochendem Wasser<sup>30</sup> unter Zusatz von Tierkohle wird die  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)- $n$ -heptylsäure ganz rein erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Präparates liegt bei  $90^\circ$  (korr.) und beim Wiederschmelzen nach Erstarren bei  $86^\circ$  (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Benzoylieren der Aminosäure aus reinem Hydrochlorid hergestellten Produkt liegt bei  $90^\circ$  (korr.), nach dem Erstarren und Wiederschmelzen bei  $86^\circ$  (korr.). Durch Umkristallisieren der so gewonnenen Säure aus Benzol erhält man die bei  $86^\circ$  schmelzende Modifikation derselben. Letztere bildet feine Nadeln, die unter dem Mikroskop als lange Spieße erscheinen, während die höher schmelzende Form (aus Wasser) glänzende, feine Schuppen darstellt, die unter dem Mikroskop als zarte, kristallinische Gebilde sich entpuppen.

Die eben beschriebene Erscheinung der Dimorphie tritt indessen nicht immer auf. Wir erhielten bei öfter wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen einige Male (aber selten) auch den höheren Schmelzpunkt. Manchmal erstarrt nur ein Teil der Schmelze in der höher schmelzenden Form. Andererseits ergab sich durch Umkristallisieren der höher schmelzenden Säure aus Benzol oder einem Gemisch von Benzol und Chloroform auch die höher schmelzende Modifikation.

<sup>30</sup> Da Schotten, Ber. D. ch. G. 17, 1834, S. 2545, angibt, daß die  $\delta$ -(Benzoyl-amino)- $n$ -valeriansäure durch längeres Kochen mit Wasser teilweise zersetzt wird, untersuchten wir die  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)- $n$ -heptylsäure in bezug auf ihre Beständigkeit beim Kochen mit Wasser. Durch viermaliges Umkristallisieren aus kochendem Wasser konnte nicht die geringste Änderung im Schmelzpunkt beobachtet werden. Eine Probe der Säure wurde mit Wasser 3 Stunden lebhaft gekocht (unter Ersatz des verdampfenden Wassers) und danach auf dem Wasserbad eingedampft. Nach Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wurde der Schmelzpunkt  $85.2^\circ$  festgestellt, bei neuerlichem Schmelzen nach Erstarren  $85.2^\circ$  (korr.). Wir erhielten also die tiefer schmelzende Modifikation und die  $\zeta$ -(Benzoyl-amino)- $n$ -heptylsäure ist unverändert geblieben.

0·1338 g Substanz gaben 0·3302 g CO<sub>2</sub>, 0·0935 g H<sub>2</sub>O

0·2996 g " " " 14·40 cm<sup>3</sup> N (26°, 744 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N: C 67·43, H 7·69, N 5·62%.

Gef.: C 67·31, H 7·82, N 5·35%.

Dieselbe ζ-(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure wurde nach G. Zemplén und Z. Csürös<sup>31</sup> hergestellt. Nach Überführung des *N*-Benzoyl-ε-jodamylamins in die *N*-Benzoyl-(ε-amino-amyloxy)-malonsäure fanden wir abweichend von der dort gemachten Angabe<sup>31</sup>, wonach diese Säure bei 115° schmilzt und bei 145° Kohlendioxyd abzugeben beginnt, daß noch vor dem vollständigen Schmelzen die Kohlendioxydentwicklung einsetzt, also ein Zersetzungspunkt vorliegt. Nach unserem Befund beginnt die aus Azeton + Chloroform umkristallisierte Säure bei ca. 119° zu sintern, bei 120° Kohlendioxyd abzugeben und schmilzt vollständig bei 121° (korr.).

Zur Abspaltung des Kohlendioxyds erhitzen wir 0·28 g dieser Säure im Reagenzrohr im Paraffinbad sehr langsam. Bei ca. 120° tritt lebhaft Gasentwicklung ein. Die Hauptmenge des Kohlendioxyds entweicht zwischen 120 und 130°. Dann wurde die Temperatur allmählich in dem Maße gesteigert, als die Kohlendioxydentwicklung nachläßt, bis schließlich zwischen 148 und 158° während ca. 15 Minuten gar keine Blasen mehr entweichen und die Schmelze sich ein wenig bräunt. (Das Erhitzen zur Abspaltung des Kohlendioxyds nahm ca. 2 Stunden in Anspruch.) Nach dem Erkalten erstarrt die Masse in kurzer Zeit und schmilzt in der Kapillare bei 84—85°, nach Weichwerden bei ca. 81°. Demnach liegt fast reine ζ-(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure vor. Nach Umkristallisieren aus Benzol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 86° (korr.). Durch Umlösen der so gereinigten Säure aus Wasser erhält man die bei 90° (korr.) schmelzende Modifikation. Diese gibt bei der Mischprobe mit dem durch Benzoylierung der ζ-Amino-heptylsäure, wie oben beschrieben, erhaltenen Körper von gleichem Schmelzpunkt gar keine Depression. Beim Wiederschmelzen nach Erstarren wurde der Schmelzpunkt 86° beobachtet. Ebenso zeigt der Mischschmelzpunkt der beiden bei 86° schmelzenden Präparate (aus Benzol) keine Abweichung. Die Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten ζ-(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäuren ist daher sichergestellt.

## II. Synthese des Heptamethylenimins durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,7-Dibrom-*n*-heptan.

In zwei Versuchen wurden je 150 g 1,7-Dibrom-*n*-heptan<sup>32</sup> (1 Mol) mit 99·5 g *p*-Toluolsulfamid (1 Mol) und 65·1 g Kaliumhydroxyd (2 Mol) nach dem von A. Müller

<sup>31</sup> G. Zemplén und Z. Csürös, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2121 ff. <sup>32</sup> Adolf Müller und E. Rölz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 733, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 733.

und A. Sauerwald<sup>4</sup> für das Dibrom-hexan angewendeten Verfahren in Reaktion gebracht. Nach vollständigem Verbrauch des Alkalis wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das Benzol abdestilliert und der Rückstand im siedenden Wasserbad evakuiert, um die letzten Reste Wasser und Benzol zu entfernen. Auf diese Weise erhielten wir ein gelbes zähes Öl (aus den beiden Versuchen zusammen 363 g), das weder durch Einkühlen in Eis-Kochsalz und Reiben noch durch monatelanges Aufbewahren in einem Kühlraum noch durch langes Stehenlassen bei Zimmertemperatur zur Kristallisation gebracht werden konnte. (An einer Probe desselben haben wir beobachtet, daß es auch nach 2 Jahre langem Aufbewahren bei Raumtemperatur nicht auskristalliert.)

Zur Abspaltung des *p*-Toluol-sulfonylrestes wurden je *a g* von diesem Öl (im ganzen 231 g) mit 4 *a cm*<sup>3</sup> konz. Salzsäure (*d* 1.19) im Einschmelzrohr 6—7 Stunden auf 160° erhitzt. Nach Übersättigen des dunkelgefärbten Rohrinhaltes mit Kalilauge wurde mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nur mehr schwach alkalisch reagierte, das letztere mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches eingedampft. Um das Gemenge der so erhaltenen Hydrochloride des Heptamethylenimins und des 1,7-Diamino-*n*-heptans, in welchem das letztere stark überwiegt, zu trennen, wurden die Basen mit überschüssiger Kalilauge in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und nach Verjagen des Äthers unter Anwendung eines kleinen H e m p e l s c h e n Aufsatzes fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden auf diese Weise 0.68 g rohes Heptamethylenimin vom Kp. 154 bis 168° gewonnen (entsprechend 0.8% der Theorie, bezogen auf Dibromheptan), das noch weniger rein war, als die durch Reduktion von Suberonisoxim hergestellte Base.

Aus den höher siedenden Anteilen der fraktionierten Destillation wurde durch Benzoylieren eine beträchtliche Menge des schon bekannten<sup>33</sup> *N,N'*-Dibenzoyl-1,7-diamino-*n*-heptans gewonnen. Dasselbe zeigt nach Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 125° (korr.).

0.1252 g Substanz gaben 0.3408 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 74.51, H 7.75%.

Gef.: C 74.24, H 7.78%.

Versuche zur Trennung der Basen über die Benzoylderivate hatten keinen Erfolg.

Beim Vermischen der konz. Lösungen des (hygroskopischen) Hydrochlorids der obigen Base und des Goldchlorids fiel das Chloraurat ölig aus und konnte erst durch Verdunstung seiner verdünnten wässerigen Lösung über Chlorkalzium kri-

<sup>33</sup> J. v. Braun und C. Müller, Ber. D. chem. G. 33, 1905, S. 2296.

stallisiert erhalten werden. Diese Kristalle ließen sich aus Wasser gut umlösen. Bei der Bestimmung seines Schmelzpunktes wurden dieselben Erscheinungen, aber ca. 4° tiefer, beobachtet, wie beim oben beschriebenen Chloraurat. Der Mischschmelzpunkt der beiden Goldsalze, bei welchem möglichst gleichartig, wie oben beschrieben, erhitzt wurde (da es sich um einen Schmelzpunkt unter geringer Zersetzung handelt), zeigte keine Depression.

4·210 mg Substanz gaben 2·945 mg CO<sub>2</sub>, 1·320 mg H<sub>2</sub>O, 1·800 mg Au.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NCl<sub>4</sub>Au: C 18·54, H 3·56, Au 43·52%.

Gef.: C 19·08, H 3·51, Au 42·76%.

Aus der Lösung des Hydrochlorids entstand mit Natriumpikrat ein braunes Öl, aus welchem durch Kochen mit Tierkohle das gelbe, kristallinische Pikrat des Heptamethylenimins erhalten werden konnte, das durch Umlösen aus Wasser gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt dieses wahrscheinlich noch etwas verunreinigten Pikrates lag bei 142° (korr.). (Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen, in ätherischer Lösung hergestellten Pikrat, wurde bei etwa 142° beobachtet.)

Das *N*-Benzoyl-heptamethylenimin, welches aus dem Hydrochlorid durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann hergestellt wurde, konnte nicht rein erhalten werden. Sein Kochpunkt liegt bei etwa 192° unter 11 mm Hg. Es kristallisiert nach einigen Wochen zum Teil aus, während das *N*-Benzoylheptamethylenimin, das durch Benzoylierung der Base aus Suberonisoxim gewonnen wurde, bei Raumtemperatur flüssig bleibt. Zwei Mikroanalysen ergaben (2—3%) zu niedrige Werte für den Kohlenstoff.

Nach Oxydation dieses Benzoylderivates mit Kaliumpermanganat in der oben beschriebenen Weise wurde mit Salzsäure eine farblose, kristallinische Substanz ausgeschieden, deren unscharfer Schmelzpunkt bei ca. 113° lag. Sie erwies sich als ein Gemenge von Benzoesäure und ζ-(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure. Unterwirft man nämlich das bei 113° schmelzende Produkt der Wasserdampfdestillation, so geht Benzoesäure über (nachgewiesen durch Eindampfen des alkalisch gemachten Destillats, Ausfällen mit Salzsäure und Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure), während die ζ-(Benzoyl-amino)-*n*-heptylsäure im Destillationsrückstand bleibt. Nach Einengen desselben scheidet sie sich erst ölig ab, kristallisiert bald danach und wurde durch den Schmelzpunkt von 90° (beim Wiederschmelzen nach Erstarren 86°) und den Mischschmelzpunkt (90 bzw. 86°) mit dem durch Benzoylierung von ζ-Amino-*n*-heptylsäure dargestellten Körper identifiziert.