

Über die thermische Zersetzung des salzsauren 1, 6-Diamino-*n*-hexans

Von

ADOLF MÜLLER und ERICH FELD

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1931)

Die Zersetzung des salzsauren 1, 6-Diamino-*n*-hexans, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, beim Erhitzen ist unseres Wissens bisher nur *einmal* untersucht worden: Nach F. SCHMIDT¹ entsteht hiebei neben Salmiak das Hydrochlorid des Hexamethylenimins, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH} \cdot \text{HCl}$, aus welchem sich die freie Base in einer Ausbeute von etwa 50% der Theorie (bezogen auf Diaminohexan) gewinnen läßt. Das Methylierungsprodukt des Imins und das daraus hergestellte Platinsalz zeigen dieselben Schmelzpunkte, wie die gleichen von J. v. BRAUN und A. STEINDORFF² aus ζ -Hlg-*n*-hexylamin erhaltenen Körper. Außer dieser Übereinstimmung gibt SCHMIDT keinerlei Beweis für die Konstitution seines Hexamethylenimins an.

Tatsächlich stellte sich eine bedeutende Verschiedenheit des wahren Hexamethylenimins, welches auf anderem Wege gewonnen wurde³, gegenüber der von SCHMIDT beschriebenen Base heraus. Dagegen konnte in einer früheren Mitteilung⁴ durch Synthese und Reindarstellung des α -Äthylpyrrolidins wahrscheinlich gemacht werden, daß das vermeintliche Hexamethylenimin von SCHMIDT unreines α -Äthylpyrrolidin vorstellt. Dies ergibt sich sofort aus dem Vergleich der beiden Basen (Kochpunkt, Hydrochlorid, Chloroplatinat, Pikrat).

¹ F. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1584.

² J. v. BRAUN und A. STEINDORFF, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 3092.

³ A. MÜLLER und A. SAUERWALD, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 727, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 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 (II b) 137, 1928, S. 875.

⁴ A. MÜLLER und H. WACHS, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, Wegscheider-Festschrift, S. 420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 420.

Eine Neuuntersuchung über die Hitzezersetzung des salzsauren *Hexamethylen*diamins erschien daher geboten. Das hiefür erforderliche Diamin bereiteten wir aus 1,6-Dibrom-*n*-hexan¹⁵ und *Phthalimidkalium* nach der Methode von GABRIEL¹⁸. Das dabei als Zwischenprodukt auftretende bisher nicht beschriebene *Hexamethylen*diphthalimid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot (CH_2)_6 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$, gibt durch Spaltung mit Salzsäure glatt das salzsaure Diamin.

Mit diesem Material wurde die Vorschrift von SCHMIDT nachgearbeitet und die Base in einer Ausbeute von zirka 22% der Theorie erhalten. Der strenge Beweis für ihre Identität mit α -Äthylpyrrolidin wurde auf folgende Weise erbracht⁵:

1. Durch Vergleich der physikalischen Konstanten der beiden freien Basen (die aus Hexamethylenamin erhaltene Base ist etwas weniger rein als die aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan dargestellte) und insbesondere durch Schmelz- und Mischschmelzpunkte zweier Derivate (*N-p-Toluolsulfonyl- α -äthylpyrrolidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH \cdot C_2H_5$, und *α -Äthylpyrrolidinphenylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH \cdot C_2H_5$) mit gleichen Präparaten von bekannter Konstitution⁶, wobei sich Identität ergab.

2. Durch oxydative Aufspaltung⁷ des N-Benzoylderivates der Base von SCHMIDT mit Kaliumpermanganat, welche zur *γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, führt. Die Säure und ihr Methylester er-

⁵ Da SCHMIDT demnach unreines α -Äthylpyrrolidin und nicht Hexamethylenimin in Händen hatte, konnte auch die von ihm durchgeführte Oxydation des Hexamethylenimins zwecks Darstellung des noch unbekanntenen *Hexamethinimins* von vornherein zu keinem Erfolg führen. Versuche zur Darstellung dieses mit Rücksicht auf seinen Sättigungszustand jedenfalls sehr interessanten siebengliedrigen Isologen des Pyrrols sind im hiesigen Laboratorium in Bearbeitung.

⁶ Die Konstitution des zum Vergleich dienenden α -Äthylpyrrolidins und seiner Derivate ist durch die Bildungsweise aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluolsulfamid festgestellt (Anm. 4).

⁷ H. BUNZEL, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 1053, oxydierte auf diese Weise *N-Benzoyl- α -pipercolin* unter Ringaufspaltung zur δ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure. J. BAUM, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 500, erhielt ebenso aus *N-Benzoyl-koniin* die δ -(Benzoylamino)-*n*-oktansäure (Benzoyl-homokoniinsäure).

wiesen sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit auf anderem Wege gewonnener γ -(Benzoylamino)-*n*-kapsäure bzw. ihrem Methylester von unzweifelhafter Konstitution⁸. Da dieser zweite Beweis von dem aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan dargestellten α -Äthylpyrrolidin unabhängig ist, wird hiedurch für die Konstitution des letzteren⁶ ein neuer Beweis gegeben.

Die Hitzezersetzung des salzsauren Hexamethyldiamins ergibt neben α -Äthylpyrrolidin und Chlorammonium als Hauptprodukte in geringer Menge anscheinend Kohlenwasserstoffe, die nicht näher untersucht wurden. Anzeichen für die Bildung von α -Pipicolin oder Hexamethylenimin in greifbarer Menge konnten nicht gefunden werden.

Das Verhalten des salzsauren *Heptamethyldiamins* beim Erhitzen ist von J. v. BRAUN und C. MÜLLER⁹, zwecks Darstellung des *Heptamethylenimins*, $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$, untersucht worden. Nach den Angaben dieser Forscher verkohlt das erstere zum Teil, in geringer Menge destilliert es unverändert über; es gelingt jedoch weder Heptamethylenimin noch eine andere sekundäre Base aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren¹⁰. Nach BLAISE und HOULLON¹¹ werden beim Erhitzen der Hydrochloride von *Oktamethylen-* bzw. *Dekamethylen-diamin α -*n*-Butyl-* bzw. *α -*n*-Hexyl-pyrrolidin* gebildet. Aus letzteren Arbeiten und der vorliegenden Untersuchung scheint hervorzugehen, daß die thermische Zersetzung der salzsauren *Polymethylen- ω , ω' -diamine*, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, in guter Übereinstimmung mit der BAEYERSCHEN Spannungstheorie zu keinem höhergliedrigen zyklischen Imin als dem Piperidin führt¹² und daß dort, wo die Bildung eines

⁸ Siehe darüber die folgende Abhandlung.

⁹ J. v. BRAUN und C. MÜLLER, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 4111, 4118.

¹⁰ Bei den von F. KRAFFT, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 2194, für das salzsaure *Dekamethyldiamin* gewählten Versuchsbedingungen (Erhitzen unter vermindertem Druck und bei Anwesenheit von viel Natriumchlorid) dürfte es vielleicht möglich sein, zum α -*n*-Propylpyrrolidin zu gelangen.

¹¹ E. E. BLAISE und L. HOULLON, Compt. rend. 142, 1906, S. 1541; 143, 1906, S. 361. Dagegen: K. HESS, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1636, und E. E. BLAISE und A. CORNILLOT, Compt. rend. 178, 1924, S. 1617.

¹² Im Hinblick auf die verhältnismäßig guten Ausbeuten an monozyklischen hochgliedrigen Ketonen, welche nach L. RUZICKA und Mitarbeitern, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 249, erzielt werden, halten wir es immerhin für möglich, wenn auch für sehr unwahrscheinlich, daß Salze der Polymethylen- ω , ω' -diamine von entsprechender Gliederzahl mit gewissen Säuren bei der Hitzezersetzung (eventuell im Vakuum und mit Katalysatoren) hochgliedrige zyklische Imine ergeben könnten.

höhergliedrigen Ringes erwartet werden könnte, Ringverengung zum α -Alkylpyrrolidin eintritt¹³.

Die intramolekulare Ammoniakabspaltung aus Diaminen erfolgt analog zur Wasserabspaltung aus Glykolen mittels Schwefelsäure. Denn die Bildung von inneren Äthern (Oxyden) verläuft dabei nach Untersuchungen von A. FRANKE und Mitarbeitern¹⁴ ebenfalls unter Ringverengung.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von ERICH FELD.)

Hexamethylen-diphtalimid.

30 g 1,6-Dibrom-*n*-hexan¹⁵ werden mit 57 g pulverisiertem Phthalimidkalium¹⁶ in einem weithalsigen Rundkolben 2 Stun-

¹³ Diese Schlußfolgerung gilt nicht ohne weiteres für am Kohlenstoff durch Alkyl substituierte Diamine; denn die Ringbildungstendenz wird wahrscheinlich auch hier wie in anderen Fällen (Überführung von Dikarbonsäuren in innere Anhydride, Oxydbildung aus Halogenhydrinen) durch Substitution beeinflußt. M. KONOWALOW und S. WOJNITSCH-SJANOSHENSKI, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 1905, S. 529 (Chem. Centr. 1905, II, S. 830), erhielten durch trockene Destillation von salzsaurem 2,7-Diamino-2,7-dimethyl-*n*-oktan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, eine Base, der sie, ohne einen sonstigen Beweis, nur auf Grund ihrer Bildungsweise die Konstitution eines 2,2-7,7-Tetramethylhexamethylenimins unter dem Vorbehalt zuschreiben, daß bei der pyrogenen Reaktion keine Umlagerung stattfindet. Eine Ringverengung halten wir auch in diesem Falle für wahrscheinlich.

¹⁴ A. FRANKE und F. LIEBEN, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1431; 43, 1922, S. 225, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 1431; 131, 1922, S. 225. A. FRANKE und A. KROUPA, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 331, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 567 und die dort zitierten Arbeiten.

¹⁵ Die Konstitution des verwendeten 1,6-Dibrom-*n*-hexans (Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 524, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 524) ergibt sich unzweifelhaft aus seiner Bildungsweise (Einwirkung von Bromwasserstoff auf Hexandiol-1,6 aus Adipinsäure-diäthylester), seiner Umsetzung mit *p*-Toluolsulfamid, mit Phenolnatrium (Anm. 3) und endlich mit Zyankalium. Die über das Dinitril erhaltene Korksäure (Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 397, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 633) erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit von SCHERING-KAHLBAUM bezogener Korksäure, wie hier nachgetragen werden soll.

¹⁶ Gelegentlich der Darstellung von Äthylendiamin bemerkt N. PUTOCHIN (Chem. Centr. 1930, I, S. 2076), daß die Gewinnung des Phthalimidkaliums infolge der geringen Löslichkeit des Phthalimids in Alkohol großen Schwierigkeiten begegnet. PUTOCHIN erhitzt daher Äthylendibromid mit Phthalimid und

den auf zirka 190° (Thermometer im Ölbad) unter öfterem Umrühren mit einem gekrümmten Glasstab erhitzt. Danach wird der zähe breiige Kolbeninhalt noch möglichst heiß in eine Reibschale gegossen¹⁷. Der pulverisierte Kuchen wird durch Kochen mit Wasser ausgelaugt und die heiße Lösung durch ein Filter dekantiert. Man wiederholt diese Operationen einige Male, saugt ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet auf dem Wasserbade und erhält so 42—43 g gelblich gefärbtes rohes *Hexamethylen-diphthalimid*. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von 2·8 Vol. Alkohol und 1 Vol. Benzol unter Zusatz von Tierkohle schmilzt es bei 181° (korr.). Läßt man rasch erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt sofort nochmals, so liegt er bei 170°, nach einigen Tagen findet man dagegen wieder den höheren Schmelzpunkt. Das Hexamethylen-diphthalimid ist daher *dimorph*.

Auf diese Weise wurden im ganzen 97 g reines Hexamethylen-diphthalimid hergestellt.

0·1800 g Substanz gaben 0·4623 g CO₂ und 0·0848 g H₂O
 0·2322 g „ „ 14·87 cm³ N (17°, 750 mm).

Ber. für C₂₂H₂₀O₄N₂: C 70·18, H 5·36, N 7·45 %.

Gef.: C 70·05, H 5·27, N 7·44 %.

Hexamethylen-diamin-hydrochlorid¹⁸.

Zur Abspaltung der Phthalsäurereste werden je a g reines Hexamethylen-diphthalimid mit 3 a cm³ konzentrierter Salzsäure (d 1·19) 4 Stunden auf 180—190° im Bombenrohr erhitzt. Der

Kaliumkarbonat, wobei allerdings das entstehende Wasser eine unerwünschte Nebenreaktion (Bildung von Phthalamidsäure) verursacht. Dem gegenüber finden wir, daß 20 g Phthalimid in ca. 400 cm³ kochendem absol. Alkohol (S. GABRIEL, Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 2225; W. J. HALE und E. C. BRITTON, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1919, S. 843) zwar recht schwer löslich sind, aber in ca. 480 cm³ absol. Alkohol nach einigem Kochen sich lösen.

¹⁷ Läßt man die Masse im Kolben erstarren, so ist es kaum möglich, dieselbe herauszubringen, ohne den Kolben zu zertrümmern.

¹⁸ Die beste bekannte Darstellungsmethode für das Hexamethylen-diamin dürfte die von K. H. SLOTTA und R. TSCHESCHE, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1404, beschriebene Reduktion des Adipinsäure-dinitrils sein. Wir benützten das oben angegebene auf 1, 6-Dibrom-*n*-hexan bisher nicht angewandte Verfahren, da uns von früheren Versuchen her eine größere Menge dieses Dibromids zur Verfügung stand. Ein Teil des salzsauren Hexamethylen-diamins wurde aus dem *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1, 6-diamino-*n*-hexan (Nebenprodukt der Darstellung des Hexamethylenimins) durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen.

Rohrinhalt wird mit heißem Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten von der Phthalsäure abgesaugt. Man dampft bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches auf dem Wasserbade ab, digeriert den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, saugt ab, dampft das Filtrat abermals vollständig ein und erhält so über 90% der Theorie an fast reinem, ganz schwach bräunlichem Hydrochlorid, welches kaum hygroskopisch ist. Durch Umkristallisieren aus viel absolutem Alkohol (worin es sich erst nach längerem Kochen allmählich löst) gewinnt man das *Hexamethylendiamin-hydrochlorid* ganz rein und farblos vom Schmelzpunkt 258° (korr.) unter Braunfärbung.

α-Äthylpyrrolidin.

Man erhitzt je 5 g (durch Umlösen aus Alkohol gereinigtes) Hexamethylendiamin-hydrochlorid in einem langhalsigen Rundkolben von 500 cm³ Inhalt, an den mittels Korkstopfens eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Sicherheitswaschflasche angeschlossen wurde, bei fast waagrechttem Kolbenhals über freier (eben entleuchteter, etwa zur halben Höhe aufgedrehter) Flamme unter ständigem leichtem Umschwenken. Die Substanz schmilzt erst unter Ausstoßen von weißen Dämpfen, dann erfolgt Sublimation an den kälteren Gefäßwänden bis in den Kolbenhals, schließlich bräunt sich das Sublimat bei deutlich beginnender Verkohlung der Schmelze. Das Erhitzen nimmt im ganzen zirka 4 Minuten in Anspruch. Nach einigem Erkalten nimmt man den Kolbeninhalt mit heißem Wasser auf. Auf diese Art wurden insgesamt 40 g Hydrochlorid verarbeitet. Die vereinigten braunen wässerigen Lösungen versetzt man unter Kühlung mit überschüssiger Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, wobei anfänglich viel Ammoniak entweicht. Es werden zwei Fraktionen von je zirka 700 cm³ aufgefangen. Die erste Fraktion zeigt aufschwimmende Öltropfen in geringer Menge, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe, die sich beim folgenden Eindampfen nach Ansäuern mit Salzsäure allmählich verflüchtigen. Das Eindampfen setzt man bis zum völligen Verschwinden des Salzsäuregeruches fort. Es hinterbleibt eine bräunliche, in der Hitze halbflüssige Masse, die, mit dem geringen, aus der vorgeschalteten Waschflasche stammenden Eindampfrückstand vereinigt, 34.5 g ausmacht. Die zweite Fraktion ergibt nach gleicher Behandlung einen bräunlichen, in der Hitze festen Rückstand von

nur zirka 1 g, der wohl aus unreinem salzsaurem Hexamethylen-diamin besteht¹⁹.

Die aus der ersten Fraktion gewonnene Salzmasse wird mit konzentrierter Kalilauge vorsichtig zersetzt und die (unter anfänglich auftretender Erwärmung und starker Ammoniak-entwicklung) frei gemachte, dunkelbraun gefärbte Base mit festem Kali und metallischem Natrium getrocknet (17 cm³). Die fraktionierte Destillation dieses Rohproduktes zeigt, daß etwa die Hälfte desselben aus oberhalb zirka 170° siedenden Anteilen besteht. Diese wurden nicht näher untersucht. Die restlichen niederer siedenden farblosen Destillate geben nach mehrmaligem Fraktionieren mit einem kleinen HEMPELSCHEN Aufsatz einige Anteile, deren Siedepunkte in den Grenzen zwischen 121—126° liegen, zusammen zirka 4·6 g, entsprechend einer Rohausbeute von zirka 22% der Theorie, bezogen auf das salzsaure Hexamethylen-diamin. Die reinste von diesen Fraktionen²⁰ vom Kp.₇₄₂ 122—123° (1·7 g) wurde zur Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten (siehe weiter unten) und zur Darstellung der Derivate verwendet. Für letzteren Zweck dienten zum Teil auch Fraktionen von etwas geringerem Reinheitsgrad.

Fraktionen, die dem Kochpunkt des α -Pipicolins (118°) und dem des Hexamethylenimins (138°) entsprechen würden, konnten wir nicht erhalten; im Bereiche dieser Temperaturen ging vielmehr nur sehr wenig Destillat bei rasch ansteigendem Thermometer über. Doch ist es nicht möglich, auf Grund dessen auf die Abwesenheit dieser Basen zu schließen; denn die zwischen 123 und 130° in beträchtlicher Menge destillierenden Fraktionen enthalten zweifellos einen höher siedenden Anteil, über dessen Natur wir nichts Sicheres aussagen können. Hingegen hätte sich das Vorhandensein der oben genannten Imine bei der Herausarbeitung der Derivate des α -Äthylpyrrolidins leichter erkennen lassen, was tatsächlich nicht der Fall war. Daher nehmen wir an, daß jene Basen, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen als Nebenprodukte auftreten.

¹⁹ Die Angabe von F. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1588, daß das unveränderte Hexamethylen-diamin mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, beruht offenbar auf einem Irrtum. Das Diamin geht vielmehr mit Wasserdampf langsam über und das Destillat reagiert stark alkalisch. Vgl. dazu A. MÜLLER und A. SAUERWALD, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 525, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 525.

²⁰ Diese Fraktion von dem bekannten Kochpunkt des α -Äthylpyrrolidins (122·4° bei 744 mm) wurde willkürlich als die reinste herausgegriffen. Dagegen würde man, bei Ausführung der fraktionierten Destillation (ohne Kenntnis dieses Siedepunktes) in üblicher Weise, zu einem etwas höheren Kochpunkt für die Hauptfraktion gelangen.

Für das spezifische Gewicht fanden wir (mit einem SPRENGEL-OSTWALDSCHEN Pyknometer von zirka 0.56 cm^3 Inhalt) $d_4^{15} = 0.839$; $n_D^{15} = 1.4462$. Ber.: $MR = 31.31$. Gef.: $MR = 31.51$. Diese Werte stimmen mit den für das reine α -Äthylpyrrolidin ermittelten⁴ ziemlich gut überein. Von letzterem unterscheidet sich die hier gewonnene Base ein wenig durch den Geruch, der an Piperidin aber auch etwas an Pyridinderivate erinnert.

Molekulargewichtsbestimmung nach V. MEYER.

0.1545 g Substanz (im Anilindampf) gaben 37.70 cm^3 Luft (über Wasser bei 14° und 748 mm).

Mol.-Gew. ber. 99.1 , Mol.-Gew. gef. 99.7 .

Das α -Äthylpyrrolidin-hydrochlorid wird durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten wässrigen Lösung der freien Base auf dem Wasserbade bereitet. Es ist sehr hygroskopisch.

0.0716 g Substanz gaben 0.0748 g AgCl.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$: Cl 26.15% .

Gef.: Cl 25.84% .

Das Chloraurat zeigt die bereits beschriebenen Eigenschaften⁴.

Das *N-p-Toluolsulfonyl- α -äthylpyrrolidin* erhält man durch Behandlung der freien Base mit *p*-Toluolsulfochlorid und Alkali in bekannter Weise zunächst als Öl, welches auch nach einigen Wochen nicht auskristallisiert. Nach Impfen mit einer Spur des gleichen, aus 1,4-Dibrom-*n*-hexan dargestellten Körpers⁴ erfolgt aber Kristallisation, wobei ein Teil des Öls die Kristallmasse durchtränkt, der auch nach monatelangem Aufbewahren nicht erstarrt²¹. Durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol (unter Eiskühlung) wird die Substanz ganz rein gewonnen. Ihr Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Vergleichspräparat vom gleichen Schmelzpunkt liegt scharf bei $76.5\text{--}77^\circ$ (korr.).

4.514 mg Substanz gaben 10.160 mg CO_2 , 3.100 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$: C 61.61 , H 7.56% .

Gef.: C 61.38 , H 7.68% .

Der α -Äthylpyrrolidin-phenylthioharnstoff entsteht nach Vermischen der alkoholischen Lösungen von freier Base und

²¹ Dieses Verhalten wurde sowohl bei Verwendung der reinsten als auch einer minder reinen Fraktion des α -Äthylpyrrolidins beobachtet.

Phenylsenföl in berechneten Mengen und Abdestillieren des Alkohols als zähflüssiges Öl, welches nach einigen Tagen beim Reiben mit dem Glasstab (ohne zu impfen) erstarrt. Durch Umlösen aus Alkohol (unter Eiskühlung) wird der Körper rein erhalten. Schmelzpunkt 88° (korr.), Mischschmelzpunkt mit dem reinen Vergleichspräparat $4\ 88^{\circ}$.

3·965 mg Substanz gaben 9·670 mg CO_2 und 2·810 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$: C 66·60, H 7·74%.

Gef.: C 66·52, H 7·93%.

Das bisher nicht bekannte *N-Benzoyl- α -äthylpyrrolidin* kann durch Benzoylieren der Base nach SCHOTTEN-BAUMANN leicht und in sehr guter Ausbeute dargestellt werden. Es ist ein farbloses Öl vom Kp. $11\ 185^{\circ}$, welches weder beim Einkühlen im Eis-Kochsalz noch nach monatelangem Aufbewahren erstarrt.

4·640 mg Substanz gaben 13·020 mg CO_2 und 3·610 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$: C 76·79, H 8·44%.

Gef.: C 76·53, H 8·70%.

γ - (Benzoylamino) - *n* - kapronsäure.

Die Oxydation des *N-Benzoyl- α -äthylpyrrolidins* mit Kaliumpermanganat führten wir in ähnlicher Weise aus, wie vor kurzem beim *N-Benzoyl-heptamethylenimin* beschrieben worden ist²². Bei der Ausfällung der gebildeten Säure mittels Salzsäure wird ein Öl erhalten, welches nicht erstarrt. Es wurde von der wässrigen Lösung durch Aufnehmen mit Äther getrennt und nach Abdestillieren desselben unter öfterem Digerieren mit einem Glasstab im Vakuum über Schwefelsäure mehrere Wochen stehen gelassen, bis die nach einigen Tagen beginnende Kristallausscheidung nicht dichter wird. Durch Anreiben mit Äther geht der ölige Anteil in Lösung, und es gelingt leicht, durch Dekantation und wiederholtes Nachwaschen mit Äther das Öl völlig von den farblosen Kristallen zu trennen. Letztere stellen fast reine *γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure* vor. Durch einmaliges Umlösen aus Wasser erhält man die Substanz ganz rein vom Schmelzpunkt 146° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege gewonnener *γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure* von sichergestellter Konstitution⁸ liegt bei $146\cdot5^{\circ}$.

²² A. MÜLLER und P. BLEIER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 401, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 637.

4·098 mg Substanz gaben 9·957 mg CO₂ und 2·640 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₇O₃N: C 66·34, H 7·29%.

Gef.: C 66·27, H 7·21%.

Der γ -(Benzoylamino)-*n*-kapronsäure-methylester wurde durch Kochen der obigen Säure mit Methanol und Schwefelsäure gewonnen. Er schmilzt bei 86—87° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem Methylester der synthetischen Säure⁸ zeigt keine Depression.