

Über die Einwirkung von Alkali auf 6-Brom-*n*-hexylamin und 7-Brom-*n*-heptylamin

Von

ADOLF MÜLLER und PAUL KRAUSS

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Nach Untersuchungen von J. v. BRAUN und Mitarbeitern¹ bildet sich bei der Einwirkung von Alkali auf 6-Brom-*n*-hexylamin, Br. (CH₂)₆.NH₂, durch intramolekularen Ringschluß das sieben-gliedrige *Hexamethylenimin*, (CH₂)₆>NH, in geringer Menge. Zum überwiegenden Teile verläuft die Reaktion extramolekular. Ausgehend vom 7-Brom-*n*-heptylamin, Br. (CH₂)₇.NH₂, ist es dagegen nach der gleichen Methode nicht möglich, zu greifbaren Mengen des achtgliedrigen *Heptamethylenimins* zu gelangen².

Diesen Angaben widersprechen neuere Veröffentlichungen von R. TAKAMOTO³, wonach bei obigen Reaktionen der Ringschluß so glatt verlaufen soll, daß Hexamethylenimin bzw. Heptamethylenimin in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden. Diese Bildungsleichtigkeit eines sieben- bzw. achtgliedrigen Ringes steht im Gegensatz zu den sonstigen Erfahrungen im allgemeinen und stimmt auch mit den Ergebnissen der Synthesen dieser Basen auf anderem Wege⁴ nicht überein.

Daher untersuchten wir neuerdings die Einwirkung von Alkali auf die obengenannten gebromten Amine. Die Reaktion

¹ J. v. BRAUN und A. STEINDORFF, Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 3083; J. v. BRAUN, ebenda, 43, 1910, S. 2853; 46, 1913, S. 1788; J. v. BRAUN und O. GOLL, ebenda 60, 1927, S. 1533.

² J. v. BRAUN und C. MÜLLER, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 4110.

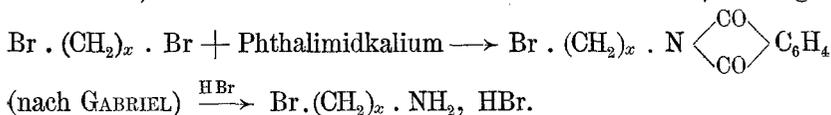
³ R. TAKAMOTO, Journ. pharm. Soc. Japan, 48, S. 72 (Chem. Centr. 1928 II, S. 48), japan. Text Nr. 554, S. 368 f.; S. 94 (Chem. Centr. 1928 II, S. 1329), japan. Text Nr. 557, S. 688 f. Die Übersetzung aus dem Japanischen verdanken wir Herrn Dr. T. KUROKAWA.

⁴ 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; 56, 1930, S. 391, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 875; 139, 1930, S. 627.

verläuft beim 6-Brom-*n*-hexylamin, wie wir feststellen konnten, in verdünnter Lösung in bezug auf die Ausbeute an Hexamethylenimin viel günstiger als in konzentrierter. Wir finden vollkommene Übereinstimmung der Eigenschaften des so gewonnenen *Hexamethylenimins* mit denjenigen der auf anderem Wege erhaltenen Base⁴ (Hydrochlorid, Chloroplatinat, *p*-Toluolsulfonylderivat). Das von J. v. BRAUN und Mitarbeitern¹ beschriebene Hexamethylenimin, dessen Derivate (insbesondere das Chloroplatinat) sich von den unsrigen beträchtlich unterscheiden, war daher nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Hinsichtlich der geringen Ausbeute können wir die Angaben dieser Forscher bestätigen. Unsere Ergebnisse in der Heptanreihe decken sich mit denen von J. v. BRAUN und C. MÜLLER²: auch wir konnten aus 7-Brom-*n*-heptylamin mittels Alkali kein *Heptamethylenimin* erhalten.

Die Angaben von R. TAKAMOTO, der die beiden Basen in fast theoretischer Ausbeute erhalten haben will, sind unzutreffend⁵.

Das 6-Brom-*n*-hexylamin und das 7-Brom-*n*-heptylamin gewinnen wir, abweichend von J. v. BRAUN und R. TAKAMOTO, wie folgt:



Die von uns in reinem Zustand dargestellten *Hydrobromide* des 6-Brom-*n*-hexylamins und des 7-Brom-*n*-heptylamin zeigen in ihren Eigenschaften gegenüber diesen in der Literatur beschriebenen Salzen zum Teil erhebliche Verschiedenheiten. Die Zwischenprodukte, das 1-*Phthalimido-6-brom-*n*-hexan*, das 1-*Phthalimido-7-brom-*n*-heptan* sowie das in geringer Menge als Nebenprodukt sich bildende *Heptamethylenidiphthalimid*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot$

$\cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, waren bisher nicht bekannt.

⁵ Da R. TAKAMOTO keinen Beweis für die Konstitution seiner Basen gibt (für das Hexamethylenimin wird bloß das kristallwasserhaltige Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 148–149° [mit Analyse] angeführt, bezüglich des Heptamethylenimins vgl. A. MÜLLER und P. BLEIER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 392, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien [II b] 139, 1930, S. 628), erschien es auch möglich, daß immerhin Basen in größeren Mengen unter Ringverengerung gebildet werden, die aber vom Hexa-, bzw. Heptamethylenimin verschieden sind. Wie in dieser Arbeit ausgeführt wird, ist das jedoch nicht der Fall.

Versuche.

(Bearbeitet von PAUL KRAUSS.)

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1,6-Dioxy-*n*-hexan und 1,7-Dioxy-*n*-heptan.

Die bereits gegebenen Vorschriften⁶ mögen durch die folgenden, seither mit größeren Mengen gemachten Erfahrungen ergänzt werden. Nach der Reduktion des Esters mit Natrium und absolutem Alkohol (BOUVEAULT-BLANC) trennen wir das Glykol aus der stark alkalischen Lösung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf ab. Dabei ist es vorteilhaft, das Destillat erst dann wieder gesondert aufzufangen, wenn die Hauptmenge des Glykols überzugehen beginnt (Bildung dicker Schlieren mit Wasser) und die vorher überdestillierten Anteile zu vernachlässigen. So gelingt es, die Menge der öligen Verunreinigungen im Endprodukte herabzudrücken. Anstatt der Destillation mit überhitztem Wasserdampf kann man die möglichst konzentrierte alkalische Lösung mit gutem Erfolg im Extraktionsapparat mit Benzol extrahieren. Dazu destilliert man nach Reduktion des Adipinsäurediäthylesters⁷ den Alkohol mit Wasserdampf ab und setzt die Destillation mit gesättigtem Wasserdampf noch einige Zeit fort, bis keine Öltröpfchen (von eigenartigem Geruch) im Destillat mehr aufscheinen. (Verwendet man Äther statt Benzol zur Extraktion, so enthält das Hexandiol ölige Verunreinigungen in größerem Ausmaße.)

Zur Darstellung der Dibromide finden wir es vorteilhaft, beim Einleiten von Bromwasserstoff für eine Operation nicht mehr als 50 g Glykol zu verwenden. Wird nicht sehr reines Hexandiol (siehe oben) benützt, so ist das erhaltene Dibromid durch Verunreinigungen grünlich gefärbt. Daher empfehlen wir, nach dem Einleiten von Bromwasserstoff das Dibromhexan erst mit Wasserdampf und dann im Vakuum zu destillieren. Beim Dibromheptan genügt die Destillation im Vakuum.

1-Phthalimido-6-brom-*n*-hexan.

Man erhitzt 50 g reines 1,6-Dibrom-*n*-hexan (4 Mole) mit 9.5 g fein gepulvertem *Phthalimidkalium* (1 Mol) in einem langhalsigen, mit Steigrohr versehenen 250-cm³-Rundkolben 4 Stunden lang im Ölbad von 150—155° (Kolben bis zum Halsansatz im Öl) unter öfterem Umschwenken. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser und viel Benzol in einen Scheidetrichter gebracht und die Benzolschicht einige Male mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren

⁶ A. MÜLLER und A. SAUERWALD, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 523, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 523. A. MÜLLER und E. RÖLZ, ebenda S. 735. Zu der hier beschriebenen Darstellung des *Pimelinsäurediäthylesters* wurden von W. H. CAROTHERS und McEWEN einige praktische Winke gegeben: C. S. MARVEL, Organic Syntheses, New-York, 1931, S. 42.

⁷ Dargestellt nach R. LOQUIN und F. ELGHOZY, Bull. soc. chim. (4) 41, 1927, S. 445.

des Lösungsmittels aus dem Wasserbad wird aus dem Rückstand durch Destillation im Vakuum das unveränderte Dibromhexan zum größten Teil zurückgewonnen (Kp. der Hauptmenge 107 bis 109° bei 9 mm, Ölbadtemperatur zuletzt 170—180°). Im Kolbenhals und zum Teil auch im Destillate setzt sich in geringer Menge ein gut kristallisierter, farbloser hochschmelzender Körper ab, der nicht näher untersucht wurde. Davon kann das Dibromhexan abgesaugt und für einen zweiten Versuch sofort wieder verwendet werden. Der dunkelbraune Kolbeninhalt wird herausgeschmolzen, nach Erstarren möglichst gut zerkleinert und mit Äther auf der Maschine geschüttelt. Das in geringer Menge vorhandene 1, 6-Diphthalimidohexan bleibt ungelöst und wird durch Filtration entfernt. Nach Verjagen des Äthers aus dem Filtrat wiegt das trockene rohe 1-Phthalimido-6-brom-n-hexan zirka 14·4 g, was einer Ausbeute von 90·5% der Theorie, auf Phthalimidkalium bezogen, entspricht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wird die Substanz ganz rein in Form von schuppigen farblosen Kristallen erhalten und schmilzt bei 57° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

4·330 mg Substanz gaben 8·630 mg CO₂ und 2·040 mg H₂O.

Ber. für C₁₄H₁₆O₂NBr (310·05): C 54·19, H 5·20%.

Gef.: C 54·36, H 5·27%.

Der in Äther unlösliche braune Niederschlag wurde nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol unter Zusatz von Tierkohle als das bereits bekannte *Hexamethylen-diphthalimid*⁸ identifiziert. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Äther und heißem Ligroin.

1 - P h t h a l i m i d o - 7 - b r o m - n - h e p t a n .

Zur Gewinnung dieses Körpers verfährt man zunächst genau analog der obigen Vorschrift für das Hexaderivat. Man verwendet besondere Sorgfalt auf die vollständige Entfernung des unveränderten Dibromheptans durch Abdestillieren im Vakuum (Kp. der Hauptmenge 126—128° unter 10 mm, Ölbadtemperatur zuletzt 180° während etwa einer Stunde), welches auch hier größtenteils zurückgewonnen wird. (Dabei kann man wieder die Abscheidung eines farblosen, schön kristallisierten Körpers beobachten, der

⁸ A. MÜLLER und E. FELD, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 15.

nicht näher untersucht wurde.) Als Rückstand bleibt ein hellgelbes Öl, welches nur schwer nach Kühlen und Reiben auskristallisiert, rasch dagegen beim Animpfen. Dieses Produkt schmilzt bei Handwärme leicht wieder. Durch mehrstündiges Schütteln mit Ligroin auf der Maschine geht der gebromte Körper in Lösung, während das Heptamethylen-diphthalimid ungelöst bleibt. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels preßt man den auskristallisierten Rückstand auf Ton ab und erhält so das *1-Phthalimido-7-brom-*n*-heptan* ganz farblos und fast rein. Durch Umlösen aus 80%igem Alkohol (auf 1 g Substanz zirka 14 cm³ dieses Lösungsmittels) wird der Körper ganz rein gewonnen und schmilzt dann bei 34° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Azeton, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

4·840 mg Substanz gaben 9·900 mg CO₂ und 2·400 mg H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₈O₂NBr (324·07): C 55·54, H 5·60%.

Gef.: C 55·79, H 5·55%.

Das in Ligroin bei Raumtemperatur ungelöst gebliebene *Heptamethylen-diphthalimid* kann man durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin oder besser aus Alkohol rein darstellen. Es schmilzt bei 129° (korr.).

3·614 mg Substanz gaben 9·378 mg CO₂ und 1·95 mg H₂O.

Ber. für C₂₃H₂₂O₄N₂ (390·19): C 70·73, H 5·68%.

Gef.: C 70·77, H 6·04%.

6 - B r o m - *n* - h e x y l a m i n - h y d r o b r o m i d .

10 g reines *1-Phthalimido-6-brom-*n*-hexan* werden mit 17 cm³ *Eisessig* und 17 cm³ 66%iger *Bromwasserstoffsäure* in einem mit Rückflußkühler versehenen Schliffkolben im Ölbad erwärmt. Man steigert die Temperatur nur ganz allmählich, wobei zu Beginn viel Bromwasserstoff entweicht und erhitzt im ganzen ungefähr 10 Stunden auf zirka 160° (Thermometer im Ölbad), wobei das Gemisch stets siedet; das zuerst obenauf schwimmende Öl löst sich nach 6—8stündigem Erhitzen. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Kolbeninhalt mit Wasser aufgenommen, von der Phthalsäure abgesaugt und aus dem Filtrat alles Flüchtige im Vakuum (zuletzt aus siedendem Wasserbad) entfernt. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich neuerlich Phthalsäure aus, von welcher abgesaugt wird. Aus dem Filtrat destilliert man das Wasser in gleicher Weise wie vorher im Vakuum möglichst gut ab und wiederholt nötigenfalls diese Operationen zur Entfernung etwa noch vorhandener Phthalsäure. Der bräunlich gefärbte Rückstand, der sehr bald erstarrt, besteht aus rohem *Bromhexylamin-hydro-*

bromid und Spuren von Phthalsäure. Durch Abpressen auf Ton wird die Substanz farblos. Zur weiteren Reinigung löst man sie in möglichst wenig absolutem Alkohol und fällt mit wasserfreiem Äther. Das reine Hydrobromid ist nur wenig hygroskopisch; es kann, auf gehärtetes Filtrierpapier (oder auf Ton) gestrichen, an der Luft über Nacht stehen gelassen werden (wobei etwa noch vorhandene Spuren bräunlicher Verunreinigungen in das Papier dringen), ohne zu zerfließen. In der Kapillare im Hochvakuum getrocknet und abgeschmolzen, schmilzt es bei sehr langsamem Erhitzen (nach Sintern von zirka 133° an) bei 142—143° (korr.) fast farblos. Es ist ungemein leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und Azeton, unlöslich in wasserfreiem Äther.

0·1374 g Substanz gaben 0·1973 g AgBr (durch mehrstündiges Erwärmen der verdünnten salpetersauren Lösung der Substanz mit Silbernitrat auf dem Wasserbade).

0·0700 g Substanz gaben 0·1004 g AgBr (CARIUS).

Ber. für $C_6H_{15}NBr_2$ (260·96): Br 61·24%.

Gef.: Br 61·11, 61·03%.

Nach J. v. BRAUN und A. STEINDORFF ist das bromwasserstoffsäure 6-Brom-*n*-hexylamin äußerst hygroskopisch. Nach R. TAKAMOTO bildet es weiße lamellöse Kristalle, kann im Gegensatz zu unserer Erfahrung aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden und zeigt den Schmelzpunkt 89—90°.

7 - B r o m - *n* - h e p t y l a m i n - h y d r o b r o m i d.

Man gewinnt diesen Körper aus dem *reinen 1-Phthalimido-7-brom-*n*-heptan* in gleicher Weise wie oben für das Hexanderivat beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß mit Bromwasserstoffsäure vorteilhaft auf etwas höhere Temperatur (170—180°) unter Rückfluß erhitzt wird. Das durch Abpressen auf Ton und Fällen mit wasserfreiem Äther aus seiner Lösung in absolutem Alkohol gereinigte Hydrobromid ist kristallisiert und ganz farblos. Es erweist sich als durchaus nicht hygroskopisch und schmilzt bei 85—85·5° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Äther.

4·555 mg Substanz gaben 5·172 mg CO₂ und 2·694 mg H₂O

0·1803 g „ „ 0·2483 g AgBr.

Ber. für $C_7H_{17}NBr_2$ (274·97): C 30·55, H 6·23, Br 58·13%.

Gef.: C 30·97, H 6·62, Br 58·60%.

J. v. BRAUN und C. MÜLLER beschreiben das 7-Brom-*n*-heptylamin-hydrobromid als „hygroskopische, rötlich-braune Masse, die

auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther keinen festen Schmelzpunkt zeigt“. Nach R. TAKAMOTO stellt das Hydrobromid weiße schuppenförmige Kristalle vor, die sehr hygroskopisch sind, aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden können und bei 84—85° schmelzen.

II. Nachprüfung der Angaben von R. TAKAMOTO.

Bei einem Versuche, das *freie 6-Brom-*n*-hexylamin* durch Zersetzung seines (rohen) Hydrobromides mit Kalilauge, Aussalzen mit Kaliumkarbonat, Aufnehmen mit Äther und Destillation zu gewinnen (wobei die ätherische Lösung allerdings nicht mit Wasser gewaschen und statt mit wasserfreiem Natriumsulfat nach R. TAKAMOTO mit Kaliumkarbonat getrocknet wurde), lagerte sich die freie Base, nach Absaugen des Äthers bei Raumtemperatur, spontan unter Erwärmung in bromwasserstoffsäures Hexamethylenimin (in sehr geringer Menge, nachgewiesen durch das Hydrochlorid) und höhermolekulare Produkte um. Es ist uns nicht gelungen, die Base zur Destillation zu bringen, während sie nach R. TAKAMOTO bei 154—155° (761 mm) oder bei 26—27° (22 mm) sieden soll.

Aus der ätherischen Lösung der Base konnten wir mit ätherischer Pikrinsäure dasselbe *Pikrat* gewinnen wie aus ganz reinem Hydrobromid des 6-Brom-*n*-hexylamins und Natriumpikrat in wässriger Lösung. Beide Pikrate erwiesen sich als identisch und schmolzen, aus Wasser umkristallisiert, übereinstimmend mit den Angaben von J. v. BRAUN und A. STEINDORFF und von R. TAKAMOTO bei 127° (KORR.).

5 g durch Abpressen auf Ton gereinigtes *6-Brom-*n*-hexylamin-hydrobromid* wurden mit überschüssiger Kalilauge in sehr konzentrierter Lösung unter Eiskühlung zersetzt (dabei fiel vorübergehend ein schuppiger voluminöser Niederschlag aus). Hierauf wurde eine halbe Stunde in siedendem Wasserbad erwärmt, mit Kaliumkarbonat ausgesalzen, die halbfeste ausgeschiedene Masse mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge mit festem Kali getrocknet und der Äther abdestilliert. Beim Versuch, den farblosen Rückstand zu destillieren, ging bis zu einer Metallbadtemperatur von 360° nicht ein Tropfen über, während nach TAKAMOTO die Ausbeute an Hexamethylenimin (Kp. ₇₅₉₋₃ 134 bis 135° oder Kp. ₂₄₋₈ 27—27.5°) mit der Theorie fast übereinstimmen sollte.

Aus dem abdestillierten Äther konnte durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure, Eindampfen und Abpressen des Rückstandes auf Ton eine sehr geringe Menge (zirka 6 mg) reines *Hexa-*

methylenimin-hydrochlorid gewonnen werden (identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat).

6 g durch Abpressen auf Ton gereinigtes bromwasserstoffsaures 7-Brom-*n*-heptylamin vom Schmelzpunkt zirka 82° wurden in ganz ähnlicher Weise behandelt, wie beim voranstehenden Versuch zur Darstellung des Hexamethylenimins beschrieben. Nach den Angaben von TAKAMOTO sollte dabei das Heptamethylenimin vom Kp. ⁷⁵⁴ 174—175° oder Kp. ₂₃ 43—44° in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Statt dessen erhielten wir bei der Destillation des Rückstandes nach Verjagen des Äthers eine sehr geringe, zwischen 250 und 295° (Metallbadtemperatur 290—340°) übergehende Menge (2 bis 3 Tropfen), die sich in Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure größtenteils löste. Aus der salzsauren Lösung konnten mit Goldchlorid nur einige wenige Kristalle gewonnen werden, die bei zirka 94° schmolzen. Dagegen liegt der Kochpunkt des wahren Heptamethylenimins bei zirka 163° und sein leicht erhältliches, gut kristallisierendes Chloraurat schmilzt bei 188°⁹. Aus dem abdestillierten Äther konnte überhaupt kein kristallisiertes Chloraurat gewonnen werden.

III. Einwirkung von Alkali auf 6-Brom-*n*-hexylamin und 7-Brom-*n*-heptylamin in verdünnter Lösung.

Die Reaktion von 6-Brom-*n*-hexylamin mit Alkali in konzentrierter Lösung verläuft, wie obige Versuche beweisen, nur zu einem geringen Teil intramolekular. Aus den Erfahrungen von J. v. BRAUN und O. GOLL (l. c.) konnte man schließen, daß bei der Bromwasserstoffabspaltung milde Bedingungen, daher besonders Verdünnung der Lösung, die Entstehung des Hexamethylenimins begünstigen würden. Es ist auch ohne weiteres einzusehen, daß die größere Entfernung der Moleküle in verdünnter Lösung die Wahrscheinlichkeit für den intramolekularen Ringschluß erhöht. Mit dieser Erwartung steht endlich ein Versuch von S. GABRIEL¹⁰ im Einklang, wonach 5-Chlor-*n*-amylamin in verdünnter Lösung bei Wasserbadtemperatur zu zirka 86% in salzsaures Piperidin übergeht.

⁹ A. MÜLLER und P. BLEIER, Monatsb. Chem. 56, 1930, S. 400, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 636.

¹⁰ S. GABRIEL, Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 421.

8.7 g rohes 6-Brom-*n*-hexylamin-hydrobromid wurden in einem $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben in zirka 110 cm³ Wasser gelöst und unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 4.1 g Kali in 80 cm³ Wasser nach und nach versetzt (Ölabscheidung). Der Kolben wurde nun mit Rückflußkühler und einer daran angeschlossenen, mit verdünnter Salzsäure beschickten Waschflasche versehen und in ein Wasserbad gebracht. Dieses erwärmten wir allmählich unter öfterem Schütteln des Kolbens bis zur Erreichung der Siedetemperatur und erhitzten den Kolben schließlich noch eine halbe Stunde (unter fortgesetztem Schütteln) in siedendem Wasser. Das nach Zusatz der Lauge abgeschiedene Öl schien sich dabei nur wenig zu lösen. Danach wurde ein Ätherdampfstrom durch die Lösung geleitet, der überdestillierende Äther, mit dem sich die Base nur langsam verflüchtigt, in mehreren Fraktionen aufgefangen, jede derselben mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsauren Lösungen getrennt auf dem Wasserbad vollständig eingedampft. Ebenso verfahren wir mit dem Destillat einer (nach Zusatz eines weiteren Alkaliüberschusses) angeschlossenen Wasserdampfdestillation, die fortgesetzt wurde, bis das Destillat nur noch sehr schwach alkalisch reagierte. Alle Eindampfrückstände erwiesen sich als hygroskopisch (die aus den wässerigen Destillaten besonders deutlich). Sie wurden auf dem Wasserbad scharf getrocknet und sogleich auf Ton abgepreßt. Die so erhaltenen farblosen Salze (sowohl aus ätherischen als auch aus wässerigen Destillaten¹¹⁾ wurden als fast reines Hexamethyleniminhydrochlorid erkannt; sie wogen vereinigt 0.26 g (tonfrei), entsprechend einer Ausbeute von 5.7% der Theorie, bezogen auf 6-Brom-*n*-hexylamin-hydrobromid. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Azeton erhielten wir das Hydrochlorid vollkommen rein vom Schmelzpunkt 235—236°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat ergab völlige Identität.

Von großem Interesse war das Chloroplatinat des Hexamethylenimins; denn v. BRAUN und Mitarbeiter und ebenso TAKAMOTO beschreiben das Platinsalz als 1 Mol Kristallwasser enthal-

¹¹ Die Ätherdampfdestillation, die wir auf Grund früherer Beobachtungen zwecks leichterer Trennung des Hexamethylenimins von etwa vorhandenen schwerer flüchtigen Basen ausführten, erscheint daher kaum nötig. Das nach J. v. BRAUN und O. GOLL bei Anwendung von größeren Mengen Material unter stürmischer Reaktion sich bildende *N-ε-Hexenyl-1, 6-diaminohexan* entsteht im Einklang mit den Angaben dieser Forscher in verdünnter Lösung nicht.

tend, vom Schmelzpunkt 148—149°. Nach J. v. BRAUN und O. GOLL soll dieses Platinsalz für das Hexamethylenimin sehr charakteristisch sein. Ein solches Chloroplatinat kommt jedoch dem Hexamethylenimin *nicht* zu.

Wir konnten nämlich aus dem oben beschriebenen reinen Hydrochlorid nur ein orangefarbenes Chloroplatinat gewinnen, welches, aus Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet, bei 197° (korr.) unter Aufschäumen sich zersetzt. Es ist sehr schwer löslich in heißem Alkohol. In seinen Eigenschaften stimmt daher dieses Platinsalz vollkommen überein mit dem von A. MÜLLER und A. SAUERWALD⁴ beschriebenen Chloroplatinat des Hexamethylenimins.

0·0842 g Substanz (lufttrocken) gaben 0·0270 g Pt.

Ber. für $C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$ (608·23): Pt 32·09%.

Gef.: Pt 32·07%.

Endlich bereiteten wir aus dem reinen Hydrochlorid mit *p*-Toluolsulfochlorid und verdünnter Natronlauge bei Wasserbadtemperatur das schon bekannte *N-p-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin*⁴. Dieses schied sich sofort in reinem Zustand ab und zeigte den Schmelzpunkt 76—76·4° (korr.). Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat ergab genau den gleichen Schmelzpunkt.

Die Umsetzung von 10·3 g (durch Abpressen auf Ton gereinigtem) *7-Brom-n-heptylamin-hydrobromid* mit überschüssiger Kalilauge in verdünnter Lösung wurde in gleicher Weise vorgenommen, wie oben beim Hexanderivat beschrieben. Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes wurden mehrere Fraktionen aufgefangen, von welchen die erste stark, die folgenden immer schwächer alkalisch reagierten. Nach Eindampfen mit Salzsäure konnte weder aus dem Rückstand der ersten Fraktion (0·03 g) noch aus den übrigen Rückständen (die noch geringer waren) mit Goldchlorid ein einheitliches kristallisiertes Chloraurat erhalten werden. Das Heptamethylenimin bildet sich daher, wenn überhaupt, so nur in sehr geringer Menge neben anderen Basen.