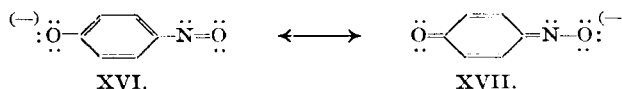


Es braucht also nicht einmal eine primäre Abspaltung des Protons aus dem Benzolkern einzutreten, sondern es genügt auch hier eine Anlagerung eines OH^- -Ions zu einem „Deformationskomplex“, der wieder nicht als stationärer Zustand, sondern als elektromere Grenzformel aufzufassen ist. Die Berechtigung dieser Hypothese scheint sich in diesem Fall daraus zu ergeben, daß *symm.*-Trinitrobenzol in Dioxan gelöst unter Einwirkung trocknen Ammoniaks keine Farbeffekte zeigt, daß diese aber sofort bei Wasserzusatz auftreten. Die Salzbildung allein genügt hier also offenbar nicht, um das Spektrum in den sichtbaren Spektralbereich zu verschieben.

Die starke Intensitätserhöhung der Absorption erklärt sich in diesem Fall daraus, daß mit dem Übergang vom Grund- zum Anregungszustand eine Ladungs-Verschiebung verbunden ist, weil sich die beiden stationären Zustände in verschiedener Weise aus den Grenzstrukturen XIV und XV zusammensetzen, die ihrerseits die Ladung an verschiedenen Atomen tragen. Beim undissoziierten Molekül dagegen existiert kein so großes Übergangsmoment, da, wie oben erwähnt, in dem analogen mesomeren System des Nitrobenzols die Grenzstruktur XI nur in geringem Maß an den stationären Zuständen des Moleküls beteiligt sein dürfte, und eine starke Ladungs-Verschiebung bei der Anregung nicht auftreten kann¹⁵⁾. Zum Vergleich ist in Abbild. 4 noch das Spektrum des *p*-Nitrosophenolat-Ions wiedergegeben, an dessen mesomeren System die beiden Grenzformeln

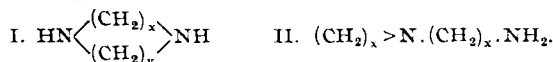


ebenfalls in ähnlichem Maße beteiligt sind, wie aus dem Vergleich seines Spektrums mit denen des *p*-Nitrosoanisols einerseits und des Chinonmonoxim-methylesters andererseits hervorgeht¹⁶⁾. Auch hier tritt mit der Ionisierung ein starkes Übergangsmoment auf, das dadurch bedingt ist, daß zwei O-Atome als gleichberechtigte Träger der negativen Ladung vorhanden sind.

58. Adolf Müller und Lothar Kindlmann*): Vielgliedrige cyclische Verbindungen, XI. Mitteil.**): Über das Cyclo-di-oktamethylen-diimin (1.10-Diaza-cyclooctadecan).

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 24. Januar 1941.)

Für Untersuchungen in der Reihe der vielgliedrigen Ringhomologen des Piperazins (I) war die Ausarbeitung eines Verfahrens erforderlich, welches diese Verbindungen ohne erhebliche Schwierigkeit in größerer Menge darzustellen gestattet. Bisher liegen nur die folgenden wenigen Arbeiten über Ringhomologe des Piperazins vor.



¹⁵⁾ Vergl. dazu Th. Förster, Ztschr. Elektrochem. **45**, 548 [1939].

¹⁶⁾ Vergl. L. C. Anderson u. M. B. Geiger, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3064 [1932].

*) Auszug aus L. Kindlmann, Dissertat. Wien 1941.

) X. Mitteil.: B. **71, 692 [1938].

L. Bleier¹⁾ und etwa gleichzeitig W. Marckwald und Mitarbeiter²⁾ erhielten das Äthylen-trimethylen-diimin (1.4-Diaza-cycloheptan, I, $x = 2$, $y = 3$) und die letztgenannten Autoren auch das Di-trimethylen-diimin (1.5-Diaza-cyclooctan, I, $x = y = 3$) durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf *N,N'*-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin bzw. *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-äthylen- bzw. -trimethylendiamin bei Gegenwart von Alkali und darauffolgende Abspaltung der Benzolsulfonyl- bzw. Toluolsulfonyl-Reste. A. Müller und Mitarbeiter³⁾ gewannen aus 1.13-Dibrom-*n*-tridecan und *p*-Toluolsulfamid als dimeres Produkt das Cyclo-di-tridecamethylen-diimin (I, $x = y = 13$).

L. Ruzicka und Mitarbeiter⁴⁾ bereiteten aus Cyclo-triakontandion-(1.16) zunächst durch Beckmannsche Umlagerung das Di-isoxim und durch Reduktion des entsprechenden Di-thioisoxims das Diimin, welches, wie diese Forscher mit Rücksicht auf den möglichen Verlauf der Beckmannschen Umlagerung annehmen, Cyclo-di-pentadecamethylen-diimin (I, $x = y = 15$) oder Cyclo-tetradecamethylen-hexadecamethylen-diimin (I, $x = 14$, $y = 16$) oder ein Gemisch beider vorstellen kann.

Schließlich isolierten L. Ruzicka und Mitarbeiter⁵⁾ mehrere Dihydrohalogenide von dimeren Basen nach der Cyclisierung von ω -Brom-alkylaminen, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2$, für die die Autoren neben der Konstitution I ($x = y$) besonders auch die Formel der isomeren Aminoalkylimine II in Betracht ziehen. (Nur das Dinitrosamin der dimeren Base aus dem 1-Brom-13-amino-tridecan ist mit Sicherheit ein Derivat des 28-gliedrigen Diimins.)

Ausgehend vom 8-Brom-*n*-octylamin, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH}_2$, müßte man nach diesem Verfahren, wegen der bevorzugten Bildung des 18-gliedrigen Ringes gegenüber dem 9-gliedrigen, überwiegend zur dimeren Base, dem bis jetzt nicht bekannten Cyclo-di-oktamethylen-diimin (I, $x = y = 8$), gelangen, wobei als Zwischenprodukt das gebromte Amin, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH}_2$, anzunehmen wäre.

In der vorliegenden Arbeit wurde das 18-gliedrige Diimin zunächst aus 1.8-Dibrom-octan und 1.8-Diamino-octan bei Gegenwart von Alkali in kochendem 50-proz. Alkohol in sehr großer Verdünnung (über dasselbe nicht isolierte Zwischenprodukt) dargestellt. Bei dieser Reaktion ist grundsätzlich (im Gegensatz zum Verfahren von Marckwald), ähnlich wie bei der Cyclisierung der ω -Brom-alkylamine, zu erwarten, daß vorwiegend Produkte der Formeln I oder II entstehen, je nach der Bildungstendenz der Ringe in Abhängigkeit von deren Gliederzahl⁶⁾. Die Bildung eines monomeren Produktes, $(\text{CH}_2)_x > \text{NH}$, ist hierbei zwar ausgeschlossen, durch Ersatz von Br gegen OH geht aber im Vergleich zur Cyclisierung der Bromalkylamine mehr Material für die eigentliche Reaktion verloren. Die Ausbeute an cyclischem Diimin betrug bei Anwendung von Natriumcarbonat etwa 17%, bei Anwendung von Natriumhydroxyd etwa 11% d. Theorie.

¹⁾ B. **32**, 1825 [1899].

²⁾ B. **32**, 2038 [1899]. Über relative Ringfestigkeit: J. v. Braun u. O. Goll, B. **60**, 339 [1927]. ³⁾ B. **67**, 295 [1934]; **69**, 2790 [1936].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **16**, 1323 [1933].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **20**, 109 [1937].

⁶⁾ So reagiert nach J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 1105 [1939], 1.5-Dibrom-pentan und auch 1.4-Dibrom-butan mit 1.2-Diamino-äthan (auch wenn dieses in großem Überschuß vorhanden ist) unter Bildung von 1-(2'-Aminoäthyl)-piperidin bzw. -pyrrolidin (entsprechend Formel II).

Ein besseres Ergebnis erzielten wir durch Einwirkung von 1.8-Dibrom-octan auf *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-1.8-diamino-octan in siedende Amylalkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat⁷⁾, indem wir uns, in Anlehnung an die zuerst von P. Ruggli⁸⁾ angegebene Arbeitsweise zur Umsetzung in sehr verdünnter Lösung, des etwa gleichzeitigen Zusatzes der beiden Reaktionspartner in kleinen Anteilen zu einem nicht übermäßig großen Volumen des Lösungsmittels bedienten. Das Di-*p*-toluolsulfonyl-Derivat des 18-gliedrigen Diamins entstand in einer Ausbeute von etwa 30% d. Theorie, bezogen auf das in Reaktion getretene Diamino-Derivat. Die Ausbeute ließe sich vermutlich durch Eintragen der Reaktionskomponenten in größeren Zeitabständen (der Zusatz erfolgte stündlich) erhöhen, da bei diesem Verfahren durch zu raschen Zusatz leicht unerwünscht hohe (und schwer kontrollierbare) Konzentrationen auftreten können. Nach Abspaltung der Toluolsulfonyl-Reste wurde die Base durch Destillation im Hochvakuum rein dargestellt. Es wurden die wichtigsten Konstanten bestimmt. Für die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung fanden wir den Wert 22⁹⁾.

Das neue Diimin wurde durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert. Durch Vergleich des Dinitroso- und des Di-*p*-toluolsulfonyl-Derivates mit Präparaten aus der Base aus Dibromoctan und Diaminooctan wurde die Identität der beiden Basen sichergestellt. Ihre Konstitution als Cyclo-di-oktamethylen-diimin ist unzweifelhaft.

Für das Dibromoctan wird eine in der Literatur noch nicht beschriebene Darstellung aus Sebacinsäure angegeben.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾.

1.8-Dibrom-*n*-octan.

Die Darstellung des 1.8-Dibrom-octans erfolgte aus Sebacinsäure (reinst Schering-Kahlbaum) über das Dichlorid (durch Erwärmen mit 2.5 Mol. SOCl₂ unter Rückfluß, zuletzt in siedendem Wasserbad), das Diamid¹¹⁾ (durch Eintropfen des rohen, undestillierten Dichlorids in die etwa 10-fache ber. Menge 35-proz. Ammoniak unter Turbinieren und Eiskühlung; Ausb., bezogen auf Sebacinsäure, 82% d. Th.), das Diaminooctan¹²⁾ und das Dibenzoyl-diaminooctan¹³⁾. Das Diamin wurde aus dem Diamid durch Hofmannschen Abbau erhalten, die Dibenzoylverbindung durch langsames Zutropfen von Benzoylchlorid in 10-proz. Überschuß (ber. auf das Diamid) zur sehr stark mechanisch gerührten, mit fließendem Wasser gekühlten Lösung des rohen Diamins, die mit der 1.25-fachen Menge NaOH gegenüber dem Benzoylchlorid versetzt war; Ausbeute an einmal aus

⁷⁾ Vergl. hierzu A. Lüttringhaus u. K. Ziegler, A. 528, 158 [1937].

⁸⁾ A. 392, 92 [1912]; 412, 1 [1917].

⁹⁾ Zum Vergleich sei angeführt, daß die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung des Cyclooctadecanons etwa 19.6 beträgt (Mittelwert aus 2 Bestimmungen von Roth, A. 528, 142 [1937]). ¹⁰⁾ Alle Schmelzpunktsangaben sind korrigiert.

¹¹⁾ E. Loeb1, Monatsh. Chem. 24, 393 [1903].

¹²⁾ van Breukeleveen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 13, 34 [1894]. Vergl. auch J. v. Braun u. G. Lemke, B. 55, 3529 [1922].

¹³⁾ T. Kumagei u. Mitarbeiter, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. 9, 274 [1928] (C. 1929 I, 1440), führen die Benzoylierung nach Schotten-Baumann bei 60—70° aus und geben an, daß sie bei Raumtemperatur nicht eintritt (was nach unserer Erfahrung unrichtig ist).

Alkohol umkrystallisiertem Dibenzoyl-diaminooctan vom Schmp. 171° bis 172°, 55% d. Th., bezogen auf Sebacinsäurediamid.

Mit Rücksicht auf die verschiedenen Literaturangaben für den Schmelzpunkt des *N.N'*-Dibenzoyl-1.8-diamino-octans¹⁴⁾ wurde eine Probe mehrmals aus Toluol umkrystallisiert und schließlich der Schmp. 173.0° gefunden.

4.758 mg Sbst.: 13.090 mg CO₂, 3.490 mg H₂O.

C₂₂H₂₈O₂N₂ (352.46). Ber. C 74.96, H 8.01. Gef. C 75.08, H 8.21.

102 g Dibenzoyl-diaminooctan (Schmp. 171—172°) wurden mit 250 g PBr₅¹⁵⁾ im Ölbad zusammengeschmolzen und noch etwa 1 Stde. auf 150—160° (Ölbadtemp.) erhitzt, wobei viel HBr entwich; das bei der folgenden Destillation bei etwa 15 mm übergegangene Gemisch (266 g) wurde auf 120 g Eis gegossen, mit 20 ccm Eiswasser nachgespült und nach durch Schütteln eingeleiteter Umsetzung (die durch Außenkühlung mit Eiswasser gemäßigt wurde) 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung ergab 59 g = 74% d. Th. 1.8-Dibrom-octan, dessen Hauptmenge bei 140—142° (13 mm) destillierte.

0.0942 g Sbst.: 0.1303 g AgBr (Carius).

C₈H₁₆Br₂. Ber. Br 58.75. Gef. Br 58.86.

Ein Versuch zur Darstellung des 1.8-Dibrom-octans aus Silbersebacat und Brom¹⁶⁾ verlief ergebnislos.

Cyclo-di-oktamethylen-diimin aus 1.8-Dibrom-octan und 1.8-Diamino-octan.

Als Lösungsmittel diente 50-proz. Alkohol mit einem Gehalt von etwa 0.5% Petroleumbenzin (bereitet aus vergälltem Äthylalkohol). Die Versuche wurden in Rundkolben von 3 und 5 l Inhalt (mit Normalschliffen) ausgeführt. Die Konzentrationen waren so bemessen, daß die Lösung zu Beginn je 1 Millimol Dibromoctan und salzsaures Diaminooctan und 2 Millimole NaOH (reinst, aus Natrium) bzw. 1 Millimol Na₂CO₃ pro l enthielt. Die gleichen Mengen NaOH bzw. Na₂CO₃ wurden noch 2-mal hinzugefügt (um mit Sicherheit ein halogenfreies Produkt zu erhalten), und zwar das 2. Mal nach 48-stdg., das 3. Mal nach weiterem 48-stdg. Kochen unter Rückfluß; hierauf wurde noch 48 Stdn. weitergekocht (zur dauernden Ausschaltung des Siedeverzugs bewährte sich nur ein mittels einer Capillare durchgeleiteter Stickstoffstrom).

Die Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und das Wasser-Alkohol-Gemisch bei mäßigem Vakuum abdestilliert. Die als Rückstand erhaltene bräunliche Masse war in heißem Wasser nicht ganz löslich (höher molekulare Produkte und durch das lange Kochen aus dem Glas gelöste Kieselsäure). Nach Übersättigen mit Natronlauge wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit KOH getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum (über etwas KOH) destilliert (angeschmolzenes Dreikugelfrohr, Hg-Dampfpumpe).

¹⁴⁾ Der Schmelzpunkt liegt nach W. Ssolonina, Journ. russ. physik.-chem. Ges. 28, 564 [1896], bei 168.5°, nach W. Steller, Journ. prakt. Chem. [2] 62, 228 [1900], bei 140°, nach T. Kumagei und Mitarbeitern, a. a. O., bei 169.5°.

¹⁵⁾ Die Anwendung der v. Braunschen Halogenphosphormethode auf das Dibenzoyl-diaminooctan ist in der Literatur nur mit PCl₅ beschrieben: J. v. Braun u. H. Deutsch, B. 46, 230 [1913].

¹⁶⁾ Franz. Pat. 803941 (C. 1937 I, 2258).

1. Versuch: 1.333 g Dibromoctan, 1.063 g salzs. Diaminooctan, 0.392 g NaOH (3-mal) in 4.9 l: Fraktion I 0.1455 g = 11.7% d. Theorie.
2. Versuch: a) 0.789 g Dibromid, 0.629 g salzs. Diaminooctan, 0.232 g NaOH (3-mal) in 2.9 l. b) Mengen wie unter 1. a und b wurden vereinigt aufgearbeitet: Fraktion I 0.1789 g = 9.0% d. Theorie. Fraktion II 0.2464 g.
3. Versuch: Mengen wie beim 2. Versuch, jedoch statt NaOH bzw. 0.308 g und 0.520 g Na_2CO_3 (3-mal): a und b vereinigt aufgearbeitet: Fraktion I 0.3387 g = 17.1% d. Theorie. Fraktion II 0.3200 g.

Die Fraktionen I gingen im Hochvakuum bei 85 bis 95° (Luftbadtemperatur) über und bestanden im wesentlichen aus dem Cyclo-di-okta-methylen-diimin. Die Fraktionen II destillierten größtenteils bei 120° bis 130° und enthielten wahrscheinlich vorwiegend das Oxyamin $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH}_2$. Aus den Fraktionen II, die nicht weiter untersucht wurden, konnte noch eine geringe Menge der zur Fraktion I gehörigen Base als Hydrochlorid isoliert werden.

Das Hydrochlorid aus den Fraktionen I wurde aus etwas HCl enthaltendem Alkohol umkrystallisiert.

2.771 mg Sbst.: 5.935 mg CO_2 , 2.880 mg H_2O . — 14.946, 13.961 mg Sbst. verbr. 4.537, 4.225 ccm $\frac{1}{50}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2$, 2HCl (327.38). Ber. C 58.70, H 11.09, Cl 21.66.

Gef. „ 58.45, „ 11.63, „ 21.53, 21.46.

Das aus dem reinen Hydrochlorid in salzsaurer Lösung mit NaNO_2 dargestellte Dinitrosamin war ohne weitere Behandlung analysenrein. Schmp. 72°.

5.081 mg Sbst.: 11.445 mg CO_2 , 4.710 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4$ (312.45). Ber. C 61.50, H 10.32. Gef. C 61.47, H 10.37.

Das Di-*p*-toluolsulfonyl-Derivat schmolz bei 182.0°.

4.851 mg Sbst. (aus Eisessig): 11.365 mg CO_2 , 3.620 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (562.81). Ber. C 64.02, H 8.24. Gef. C 63.93, H 8.35.

Cyclo-di-oktamethylen-diimin aus Dibromoctan und *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-1.8-diamino-octan.

Das bis jetzt in der Literatur nicht beschriebene *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-1.8-diamino-octan wurde aus reinem 1.8-Diamino-octan (bereitet aus Dibromhexan über Korksäuredinitril¹⁷⁾) und *p*-Toluolsulfochlorid in fast quantitativer Ausbeute erhalten und aus Alkohol umgelöst. Schmp. 149.0°. (Derselbe Körper entsteht auch aus 1.8-Dibrom-octan und *p*-Toluolsulfamid.) In den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich, unlöslich in Wasser und Äther, unlöslich (oder unvollständig löslich) in Natronlauge (trotz der freien NH-Gruppen), klar löslich in heißer konz. Natronlauge bei Gegenwart eines großen Überschusses von *p*-Toluolsulfamid. (Etwas schwerer, aber vollständig, löst sich unter gleichen Bedingungen auch das *N-p*-Toluolsulfonyl-piperidin, nicht aber das *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-cyclo-di-oktamethylen-diimin.)

4.832 mg Sbst.: 10.335 mg CO_2 , 3.080 mg H_2O . — 18.939, 26.500 mg Sbst.: 4.062, 5.689 ccm $\frac{n}{50}$ -HCl (Mikro-Kjeldahl nach Parnas-Wagner).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (452.62). Ber. C 58.38, H 7.13, N 6.19.

Gef. „ 58.37, „ 7.13, „ 6.01, 6.01.

¹⁷⁾ Vergl. J. v. Braun u. H. Deutsch, B. 46, 230 [1913].

In eine Aufschlammung von 125 ccm lebhaft siedendem Amylalkohol (Schering-Kahlbaum, Amylalkohol iso z. Anal.) und 2,6 g (die etwa 3-fache ber. Menge) frisch geglühtem und fein gepulvertem K_2CO_3 (z. Anal.) wurden insgesamt 2,83 g (6,25 Millimol) *N.N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-1,8-diaminooctan in Substanz und 1,70 g (6,25 Millimol) Dibromoctan, gelöst in 56 ccm Amylalkohol, in 28 gleichen Anteilen eingetragen. Die Zusätze der beiden Komponenten erfolgten jeweils unmittelbar hintereinander, und zwar die ersten beiden Drittel stündlich, das letzte Drittel halbstündlich. Nach dem letzten Zusatz wurde noch etwa 5 Std. gekocht (Apparatur: Ölbad, 1-l-Rundkolben, Claisen-Aufsatz mit Normalschliffen und Stopfen, Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr).

Nach einigem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgeschüttelt und der Amylalkohol im Vak. möglichst vollständig abdestilliert. Der gelbliche, zähflüssige Rückstand krystallisierte z. Tl. aus und wurde unter häufigerem Umrühren einige Tage stehen gelassen. Aus dem Krystallbrei konnten durch Behandlung mit Methanol¹⁸⁾ 0,9 g fast reines Cyclisierungsprodukt gewonnen werden, was mit Rücksicht auf 0,4 g zurückgewonnenes Diaminooctan-Derivat 30% d. Theorie entspricht. Der schließlich übriggebliebene gelbbraune ölige Rückstand enthielt offenbar hauptsächlich höhermolekulare Produkte und wurde nicht weiter untersucht.

Der Schmelzpunkt des reinen *N.N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-cyclo-dioktamethylen-diimins liegt bei 182°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Methanol, leicht in heißem Amylalkohol, Aceton, Benzol, unlöslich in Äther; zum Umkrystallisieren eignet sich Eisessig. Es läßt sich unter den Bedingungen der Molekulardestillation unzersetzt destillieren (Glycerinbadtemperatur etwa 230°). Die Mischprobe mit dem entsprechenden, oben angeführten Körper ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

4.952 mg Sbst. (destilliert): 11.645 mg CO_2 , 3.730 mg H_2O . — 17.701 mg Sbst. (aus Methanol): 3.135 ccm n_{50}^{20} -HCl (Mikro-Kjeldahl nach Parnas-Wagner). — 11.367 mg Sbst. (aus Methanol): 9.370 mg $BaSO_4$.

$C_{30}H_{46}O_4N_2S_2$ (562,81). Ber. C 64,02, H 8,24, N 4,98, S 11,39.

Gef. „ 64,08, „ 8,42, „ 4,96, „ 11,32.

Zwei weitere Versuche in größerem Maßstab ergaben eine Ausbeute von nur 20%. Dies war sowohl der schlechteren Beschaffenheit des Amylalkohols, als auch einer weniger ausgiebigen Durchmischung durch das Sieden bei größeren Ansätzen zuzuschreiben (von der Verwendung eines Rührwerks wurde zur Vereinfachung der Apparatur vorerst abgesehen).

Die Abspaltung der Toluolsulfonyl-Reste geschah durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 160° (6 Std.). Nach Übersättigen mit Lauge wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit KOH getrocknet und nach Verjagen des Äthers die Base 2-mal im Hochvakuum destilliert. Sdp. 90 bis 95° (Luftbadtemperatur).

Das freie Diimin stellt eine ziemlich harte, rein weiße fast geruchlose Substanz vor, die gutes Krystallisationsvermögen besitzt und an der Luft langsam CO_2 anzieht (Gewichtszunahme von etwa 1 g Sbst. etwa 2%₁₀₀ innerhalb 5 Std.). Der Schmelzpunkt der Base liegt bei sehr langsamem Erwärmen in

¹⁸⁾ Noch besser würde man den Krystallbrei zur Abtrennung von öligen Anteilen mit Äther behandeln.

zugeschmolzener Capillare bei 55.0°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

5.257 mg Sbst.: 14.550 mg CO₂, 6.260 mg H₂O. — 3.207 mg Sbst.: 0.310 ccm N₂ (25°, 738 mm).

C₁₆H₃₄N₂ (254.45). Ber. C 75.52, H 13.47, N 11.01.

Gef. „ 75.53, „ 13.33, „ 10.75.

d_4^{20} (Vak.) 0.8716, n_D^{20} 1.4670. Gef. M_D 80.95. Ber. M_D 81.09.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.490 mg Sbst. in 7.490 mg Cyclotetradecamethylen-sulfid¹⁹⁾: $\Delta = 5.0^\circ$. Ber. Mol.-Gew. 254. Gef. Mol.-Gew. 259.

Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung: 0.363, 0.649 mg Diphenylamin in 5.505, 11.270 mg Sbst. gaben für Δ : 8.6, 7.2°. Daraus $E = 22.1, 21.2$. Der erste Wert ist wegen der CO₂-Anziehung der Base, die sich bei den Schmelzpunkts-Bestimmungen bemerkbar macht, verlässlicher.

Das Hydrochlorid wird am besten aus etwas HCl enthaltendem Alkohol umgelöst (ohne HCl-Zusatz werden besonders nach längerem Kochen zu niedrige Cl-Werte gefunden) und im Vak. über Schwefelsäure und Natronkalk (oder festem Kali) über Nacht getrocknet. Es krystallisiert in langen seiden-glänzenden Nadeln, die sich beim Erhitzen im offenen Tiegel über kleinem Flämmchen völlig verflüchtigen ohne vorher zu schmelzen und ohne sich zu bräunen; beim Erhitzen in offener Capillare im AgNO₃-Bad wird die Verbindung bei etwa 365° dunkelbraun, schrumpft, schmilzt aber nicht.

3.567 mg Sbst.: 7.620 CO₂, 3.540 mg H₂O. — 2.752 mg Sbst.: 0.207 ccm N₂ (26.5°, 750 mm). — 11.380 mg Sbst.: 3.434 ccm $1/50$ -n. AgNO₃.

C₁₆H₃₄N₂ · 2HCl (327.38). Ber. C 58.70, H 11.09, N 8.56, Cl 21.66.

Gef. „ 58.30, „ 11.11, „ 8.46, „ 21.40.

Dieses Hydrochlorid gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Hydrochlorid der aus Dibromoctan und Diaminooctan hergestellten Base (vergl. oben). Es hat auch wie jenes stark bitteren Geschmack.

Das Chloraurat der Base krystallisiert aus verd. Salzsäure in prächtigen gelben Nadeln.

4.833 mg Sbst.: 5.405 mg CO₂, 2.520 mg H₂O, 1.505 mg Au.

C₁₆H₃₆N₂Cl₅Au (630.94). Ber. C 30.46, H 5.75, Au 31.26.

Gef. „ 30.52, „ 5.84, „ 31.14.

Chloroplatinat. Orangegelbe, kleine Nadeln (aus verd. Salzsäure).

4.901 mg Sbst.: 5.180 mg CO₂, 2.430 mg H₂O, 1.426 mg Pt.

C₁₆H₃₆N₂Cl₆Pt (664.43). Ber. C 28.92, H 5.46, Pt 29.38.

Gef. „ 28.84, „ 5.55, „ 29.10.

Pikrat. Nadelchen (aus absol. Alkohol). 4.966 mg Sbst.: 8.610 mg CO₂, 2.580 mg H₂O.

C₂₈H₄₀O₁₄N₈ (712.67). Ber. C 47.19, H 5.66. Gef. C 47.31, H 5.81.

Dinitrosamin. 5.043 mg Sbst. (im Hochvakuum dest.): 11.345 mg CO₂, 4.640 mg H₂O. — 2.083 mg Sbst.: 0.327 ccm N₂ (27°, 750 mm).

C₁₆H₃₂O₂N₄ (312.45). Ber. C 61.50, H 10.32, N 17.93.

Gef. „ 61.39, „ 10.30, „ 17.63.

Dieses Dinitrosamin vom Schmp. 72° ergab in der Mischprobe mit dem Dinitroso-derivat der Base aus 1.8-Dibrom-octan und 1.8-Diamino-octan vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

¹⁹⁾ A. Müller u. A. F. Schütz, B. 71, 694 [1938].