

octanphase, hydrolytisch abgespaltenes Diäthyl-*n*-propylamin enthaltend, wurde abgetrennt, erst mit entwässertem Magnesiumsulfat, dann mit Natriummetall getrocknet. Nach Entfernen des Trocknungsmittels leitete man trockenen Bromwasserstoff (aus Tetralin und Brom entwickelt) zu, worauf das Diäthyl-*n*-propyl-ammoniumbromid als blendend weißes Salz ausfiel. Beim Zuleiten eines größeren Überschusses von Bromwasserstoff beobachteten wir ein Verklumpen des anfänglich ausgesprochen „trocken“ ausfallenden Salzes, dessen Ursache wir noch feststellen müssen. Wir haben 60–70% an reinem Salz isoliert und fanden nach dem Trocknen folgende Analysenwerte:

$C_7H_{17}N \cdot HBr$  (196.1) Ber. C 42.87 H 9.25 N 7.14 Br 40.74  
Gef. C 42.82, 42.80 H 9.26, 9.23 N 7.14, 7.15 Br 40.67, 40.74

5. Abblasversuche mit Methyljodid und Diäthyläther: Die Abblasversuche wurden in dem in Abbild. 5 dargestellten Gefäß durchgeführt. Auf die Einwaage des  $\gamma$ -Diäthylaminopropyl-diäthyl-aluminiums (II) wurde Methyljodid, das mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und über Blattsilber aufbewahrt war, kondensiert. Die geringsten Spuren Feuchtigkeit zeigten sich sofort durch eine geringe, weiße Trübung an, die sich jedoch während der Abblasversuche nicht vermehrte und nicht ins Gewicht fiel. Nach dem Abblasen des Methyljodids und Gewichtskontrolle wurde Diäthyläther (getrocknet und aufbewahrt über K/Na-Legierung) einkondensiert (alles unter Stickstoff) und auch dieser durch Hindurchblasen von Stickstoff quantitativ wieder entfernt. Nach durchgeführten Abblasversuchen wurde Verb. II zurückgewogen (siehe die Tafel S. 258). Schließlich zeigte die quantitative Analyse des Abblasrückstandes, daß Verb. II weder Methyljodid noch Diäthyläther addiert hatte:

#### Analyse einer Probe von II

nach daran vorgenommenem Methyljodid- und Äther-Abblasversuch

$C_{11}H_{26}NaI$	(199.3)	Ber. C 66.29	H 13.15	N 7.03	Al 13.53
		Gef. C 66.22, 66.22	H 13.14, 13.09	N 7.02, 7.02	Al 13.59, 13.59
$C_{11}H_{26}NaI + CH_3J$	(341.2)	Ber. C 42.23	H 8.57	N 4.11	Al 7.90
$C_{11}H_{26}NaI + (C_2H_5)_2O$	(273.4)	Ber. C 65.89	H 13.27	N 5.12	Al 9.86

### 39. Hans-Jürgen Nitzschke und Heinz Budka<sup>1)</sup>: Über Ringschlußreaktionen bei Stickstoffheterocyclen, II. Mitteil.: Cyclisierung von *N*-Cyan-*N*-[ $\omega$ -cyan-*n*-hexyl]-anilin nach dem Ziegler-Ringschlußverfahren<sup>2)</sup>

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 8. Dezember 1954)

*N*-[ $\omega$ -Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (III) wurde mit Hilfe des Ringschlußverfahrens nach Ziegler in 1-Phenyl-2-imino-1-aza-cyclo-octan (IV) übergeführt.

In der I. Mitteil.<sup>2)</sup> war gezeigt worden, daß sich *N*-[ $\omega$ -Cyan-*n*-amyl]-*N*-cyan-anilin, wenn man es unter Anwendung des Verdünnungsprinzips dem Ringschlußverfahren von K. Ziegler<sup>3)</sup> unterwirft, ebenso cyclisieren läßt wie Dinitrile mit nur an C-Atomen gebundenen Cyangruppen; es entsteht ein

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diplomarb. H. Budka, Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1953.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: H.-J. Nitzschke u. G. Faerber, Chem. Ber. 87, 1635 [1954].

<sup>3)</sup> K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 [1953]; weitere Literatur s. I. Mitteil.<sup>2)</sup>.

Hexamethyleniminderivat. Wir haben nun versucht, in ähnlicher Weise *N*-[ω-Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (III) zu cyclisieren, wobei, den gleichen Reaktionsverlauf vorausgesetzt, ein Heptamethylenimin-Abkömmling erhalten werden mußte.

*N*-Phenyl-hexamethylenimin (I) wurde nach dem von W. Bradley<sup>4)</sup> für die Gewinnung von *N*-Phenyl-piperidin angegebenen Verfahren aus Diphenylsulfon, Natriumamid und Hexamethylenimin dargestellt, wobei durch Erhöhung des Natriumamid-Anteils und gleichzeitige Verringerung des Überschusses an cyclischer Base fast theoretische Ausbeuten erzielt wurden. I wurde der Ringspaltung nach J. von Braun<sup>5)</sup> unterworfen, wobei das gut kristallisierende *N*-[ω-Brom-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (II) entstand.

Die Überführung von II in *N*-[ω-Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (III) gelang dann mit guter Ausbeute, wenn möglichst konzentrierte wäßrige Kaliumcyanid-Lösung zu einer siedenden alkoholischen Lösung von II gegeben wurde; bei anderer Versuchsdurchführung wurden immer erhebliche Anteile des Hydrolyseproduktes von III, *N*-[ω-Cyan-*n*-hexyl]-anilin, nebenbei erhalten.

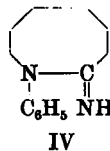
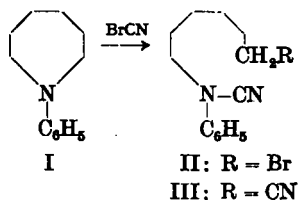
Zur Cyclisierung von III wurde die in der I. Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebene, sehr einfache Apparatur wesentlich verbessert (vergl. Versuchsteil). Das Dinitril wurde bereits in großer Verdünnung (8g in 4l Äther) durch eine Kapillare zu der Lösung des als Kondensationsmittel dienenden Natrium-methylanilins innerhalb von 12 Stdn. zugegeben; dabei wurde Äther ständig abdestilliert. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Alkaliverbindung des Cyclisationsproduktes und überschüssiges Natrium unter Stickstoff vorsichtig mit Wasser zersetzt, Methylanilin und das aus dem als Wasserstoff-Acceptor verwendeten Styrol gebildete Äthylbenzol abdestilliert und restliches Methylanilin durch azeotrope Destillation mit Tetralin entfernt. Das basische, ölige Reaktionsprodukt wurde, da das Hydrochlorid hygroskopisch ist und nicht kristallisiert erhalten werden konnte, in das Oxalat übergeführt; dieses erwies sich als das Oxalat des 1-Phenyl-2-imino-1-aza-cyclooctans (IV).

Daß die Cyclisierung nicht zum erwarteten 1-Phenyl-2-imino-3-cyan-1-aza-cyclooctan führte, muß damit erklärt werden, daß die Cyangruppe unter den gewählten Arbeitsbedingungen reduktiv oder hydrolytisch abgespalten wurde; es wurde mit überschüssigem Natrium gearbeitet, so daß bei der Aufarbeitung nicht unerhebliche Mengen naszierenden Wasserstoffs entstanden. Mit der Aufklärung dieser Abspaltung der Cyangruppe und der Übertragung der Cyclisation auf weitere Dicyanverbindungen, in denen eine Cyangruppe am Stickstoff-Atom gebunden ist, sind wir weiterhin beschäftigt.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. H. Scheibler für die Unterstützung der Arbeit und der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., für die Überlassung von Hexamethylenimin.

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1938, 458.

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3919 [1907].



Beschreibung der Versuche<sup>6)</sup>

*N*-Phenyl-hexamethylenimin (I): 150 g (1.5 Mol) Hexamethylenimin wurden in einem  $\frac{1}{2}$ -l-Kolben mit 150 ccm Xylol und 60 g (ca. 1.55 Mol) unter Xylol pulverisiertem, frisch hergestelltem Natriumamid versetzt. Die Mischung wurde 45 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sie sich dunkel färbte. Anschließend wurden 75 g (ca. 0.35 Mol) Diphenylsulfon im Laufe von 2 Stdn. portionsweise zugegeben. Es wurde 16 Stdn. gekocht, wobei gegebenenfalls etwas Xylol nachgegeben werden mußte, wenn die Mischung zu viscos wurde. Zur erkalteten Lösung wurden ca. 700 ccm Benzol zugegeben; unumgesetztes Natriumamid wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und das Benzol abdestilliert. Bei der folgenden Vakuumdestillation des Rückstandes wurden zunächst Xylol und überschüss. Hexamethylenimin erhalten; Phenylhexamethylenimin siedete zwischen 138 und 150°/12 Torr, bei Rektifikation zwischen 146 und 148°/12 Torr. Ausb. 57 g (95% d.Th., bezogen auf Diphenylsulfon).

Das Hydrochlorid schmilzt bei 194°.

$C_{12}H_{17}N \cdot HCl$  (211.7) Ber. Cl 16.6 Gef. Cl 17.2

Hydrobromid, Schmp. 219°.

*N*-[ $\omega$ -Brom-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (II): 56 g durch mehrfache Destillation gereinigtes *N*-Phenyl-hexamethylenimin (I) wurden innerhalb von 45 Min. nach und nach mit 35 g Bromcyan versetzt; die dunkle Lösung wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt; es wurde mehrfach ausgeäthert, die äther. Lösung mit Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert; das dunkle Öl wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. ohne Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, um etwa noch vorhandene Bromcyanreste zu entfernen, und erstarrte dann schnell; die Verbindung kristallisierte aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 49°; Ausb. 62 g (68% d.Th.). II ist in Essigester, Aceton, Benzol, Alkohol und Dioxan gut löslich.

$C_{13}H_{17}N_2Br$  (281.2) Ber. N 10.00 Gef. N 10.08

*N*-[ $\omega$ -Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (III) und *N*-[ $\omega$ -Cyan-*n*-hexyl]-anilin:

a) Zu der Lösung von 6.5 g Bromhexyl-cyan-anilin (II) in  $\frac{1}{4}$  l 80-proz. Methanol wurde eine konz. wäbr. Lösung von 1.5 g Kaliumcyanid gegeben; 6 Stdn. wurde gekocht. Nach der Zugabe von weiteren 1.5 g Kaliumcyanid und abermaligem mehrstündigem Kochen wurde die Hauptmenge des Methanols abdestilliert, Wasser zugegeben und wegen der recht geringen Ätherlöslichkeit der Dicyanverbindung mit insgesamt 1 l Äther ausgezogen (andere Lösungsmittel sind noch weniger geeignet). Die äther. Lösung wurde mit Salzsäure ausgezogen und dann mit Wasser gewaschen; nach Abdampfen hinterblieb ein hellgelbes Öl, das schnell kristallisierte. Die aus Äther umkristallisierte Dicyanverbindung schmilzt bei 61°. Ausb. 1.46 g (28% d.Th.).

Der salzsaure Auszug wurde mit Kalilauge alkalisiert und ausgeäthert; die Aufarbeitung ergab ein nicht kristallisierendes hellbraunes Öl (2.55 g = 55% d.Th.), bei dem es sich um *N*-Cyanhexyl-anilin handelte, wie die Analyse des bei 142° schmelzenden Hydrochlorids ergab:

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot HCl$  (238.8) Ber. C 65.40 H 8.02 N 11.74 Cl 14.85

Gef. C 65.35 H 8.05 N 11.75 Cl 14.91

Oxalat, Schmp. 93°.

b) 5.6 g II und 3.0 g Kaliumcyanid wurden mit 200 ccm absol. Methanol versetzt; es wurde die zur Lösung des Kaliumcyanids notwendige Menge Wasser tropfenweise zugegeben und 3 Stdn. gekocht. Aufgearbeitet wurde wie unter a).

Ausb. an Dicyanverbindung 2.3 g (45% d.Th.), an Cyanhexylanilin 1.62 g (35% d.Th.).

c) 5.6 g Bromhexyl-cyan-anilin wurden in siedendem, absol. Methanol gelöst; tropfenweise wurde bei Siedetemperatur innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. eine konz. wäbr. Lösung von 3 g Kaliumcyanid zugegeben. Nach 1stdg. Kochen, Abdampfen des Metha-

<sup>6)</sup> Die Schmp. sind nicht korrigiert.

nols und Zugabe von Wasser schieden sich Kristalle ab, die in dem durch Ausäthern des wäßr. Filtrats erhaltenen äther. Auszug unter Zugabe von weiteren Mengen Äther in der Siedehitze gelöst wurden; aufgearbeitet wurde wie bei a). Aus der nach Umkristallisation von III aus Äther erhaltenen Mutterlauge konnten 0.5 g (10% d.Th.) Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

Ausb. an Verb. III 3.55 g (68% d.Th.), an Cyanhexylanilin 0.7 g (13% d.Th.).

*N*-Isoamyl-hexamethylenimin: 100 g (0.66 Mol) Isoamylbromid wurden tropfenweise zu der Lösung von 66 g (0.66 Mol) Hexamethylenimin und 28 g (0.66 Mol) Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gegeben; zur Beendigung der Reaktion wurde 2 Stdn. erhitzt. Die obere Flüssigkeitsschicht wurde abgetrennt, die wäßr. Lösung nachgeäthert und die ätherische Lösung mit Säure gewaschen. Isoamyl-hexamethylenimin siedet bei 90–92°/12 Torr und geht als farbloses Öl über. Ausb. 85 g (76% d.Th.).

Das Hydrochlorid kristallisiert am besten aus Alkohol-Äther und schmilzt bei 244 bis 245°.

$C_{11}H_{23}N \cdot HCl$  (205.8) Ber. Cl 17.09 Gef. Cl 17.41

*N*-[ω-Brom-*n*-hexyl]-*N*-cyan-isoamylamin: Die Ringspaltung wurde mit 45 g *N*-Isoamyl-hexamethylenimin und 27 g Bromcyan durchgeführt; die zunächst sehr heftige Reaktion wurde nach dem Abklingen durch 1stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Die Aufarbeitung ergab 58 g (83% d.Th.) eines blaßbraunen Öls.

*N*-[ω-Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-isoamylamin: Die Verbindung wurde aus 55 g (0.2 Mol) Bromhexyl-cyan-isoamylamin durch 6stdg. Erhitzen mit 13.2 g pulverisiertem Kaliumcyanid in  $\frac{1}{3}$  l 80-proz. Alkohol, Zugabe von erneut 13.2 g (0.2 Mol) Kaliumcyanid, weiteres 6stdg. Erhitzen, Abdestillieren des Alkohols, Zugabe von Wasser, Ausäthern, Waschen der ätherischen Lösung mit Säure und Wasser und Destillation erhalten; i.Hochvak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe siedete die Verbindung zwischen 175 und 180°; Ausb. 33 g (75% d.Th.).

$C_{13}H_{23}N_3$  (221.3) Ber. N 18.90 Gef. N 18.40

Cyclisation von *N*-[ω-Cyan-*n*-hexyl]-*N*-cyan-anilin (III): Als Reaktionsgefäß diente ein l-l-Vierhals-Schliffkolben. Durch den mittleren Tubus war über einen Quecksilberschluß ein Rührer geführt, der durch einen Elektromotor angetrieben wurde. Durch den zweiten Tubus wurde Stickstoff eingeleitet, der zuerst eine alkalische Pyrogallol-Lösung zur Entfernung von Sauerstoffresten, dann nach einer Sicherheitsflasche konz. Schwefelsäure zum Vortrocknen und einen Diphosphorpentoxyd-Trockenturm passierte. Auf dem dritten Tubus war ein kleiner Kugelhühler mit stehendem Wasser angebracht, auf diesem ein Abscheider mit aufgesetztem, durch ein Calciumchlorid-Rohr gegen Feuchtigkeit abgeschlossenen Dimroth-Kühler; dieser sollte den nicht im Kugelhühler kondensierten Anteil des Äthers abscheiden. Durch den vierten Tubus war eine Kapillare geführt, durch die aus einer etwa 250 ccm fassenden, mit der Kapillare verbundenen Bürette, die die Geschwindigkeit des Zulaufes zu regulieren ermöglichte, die zu cyclisierende Verbindung zugegeben wurde. Am oberen Ende der Bürette befand sich ein Einfüllstutzen und ein Dreiweghahn, der es erlaubte, während des Versuches zum Druckausgleich Stickstoff in die Bürette zu leiten und während des Nachfüllens der Lösung in den Kolben den überschüssigen Stickstoff entweichen zu lassen.

18 g Styrol und 53 g *N*-Methylanilin wurden im Reaktionsgefäß in 400 ccm Äther gelöst. In Stickstoff-Atmosphäre wurden nun langsam unter kräftigem Rühren 18 g fein gepulvertes Natrium in die siedende äther. Lösung eingetragen. Nach 2 Stdn. war die Reaktion beendet. Nun wurde eine Lösung von 8 g Dicyanverbindung III in 4 l Äther gleichmäßig innerhalb von 12 Stdn. in die Lösung des Natrium-Methylanilins eingetrofft.

Das nicht umgesetzte Natrium und die Natrium-Verbindung des Cyclisationsproduktes wurden unter Stickstoff vorsichtig mit Wasser zersetzt, wobei eine nicht unerhebliche Wasserstoff-Entwicklung beobachtet wurde. Nach Auswaschen mit Wasser wurde die äther. Lösung getrocknet und der Äther verdampft. Dann wurde das Methylanilin und

das Äthylbenzol bei 2 Torr und 80° Badtemperatur abdestilliert; die letzten Reste Monomethylanilin wurden durch eine azeotrope Destillation mit Tetralin entfernt. Es hinterließ ein goldgelbes, stark viscoses, basisches Öl (5.2 g = 73% d.Th.). Es wurde in absol. Äther gelöst und mit der äther. Lösung von wasserfreier Oxalsäure als Oxalat gefällt, das durch Lösen in absol. Alkohol und Fällen mit absol. Äther gereinigt wurde. Es lag das Oxalat des 1-Phenyl-2-imino-1-aza-cyclooctans (*N*-Phenyl- $\alpha$ -imino-heptamethylenimins) (IV) vor.

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_2H_2O_4$  (292.3) Ber. C 61.62 H 6.89 N 9.58 Gef. C 61.75 H 6.92 N 9.55

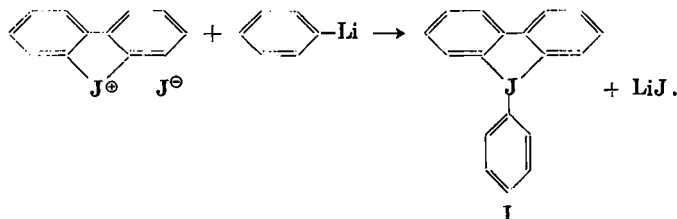
#### 40. Karl Clauß: Über Diphenylen-phenyl-jod

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 10. Dezember 1954)

Darstellung und Eigenschaften des Diphenylen-phenyl-jods werden beschrieben.

Das erstmalig von G. Wittig und M. Rieber dargestellte Triphenyl-jod<sup>1)</sup> eignete sich infolge seiner großen Zersetzlichkeit (Detonation bei Zimmertemperatur) nicht zur genaueren Untersuchung. Als wesentlich stabiler erwies sich das aus Diphenylen-jodoniumjodid<sup>2)</sup> und Phenyl-lithium-Lösung in guter Ausbeute erhaltliche Diphenylen-phenyl-jod (I), dessen Zusammensetzung durch eine Gesamtanalyse gesichert werden konnte:



Die Substanz wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß aus absol. Tetrahydrofuran umkristallisiert und dabei in zitronengelben Kristallen gewonnen, die sich gegen 105° unter Aufzischen heftig zersetzten. Darstellung und Eigenschaften von I entsprechen weitgehend denen des Triphenyl-jods, doch ist durch die Steigerung der thermischen Beständigkeit ein gefahrloseres Arbeiten möglich.

Während I in Wasser und Methanol praktisch unlöslich ist, löst es sich wenig in absol. Äther und Cyclohexan, besser in Benzol und Tetrahydrofuran. An der Luft zersetzt es sich dabei sehr rasch unter Braunfärbung. Auch die Kristalle verschmieren an der Luft, während sie bei Zimmertemperatur unter Stickstoff einige Tage haltbar sind.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **562**, 187 [1949]; G. Wittig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. **578**, 141 [1952].

<sup>2)</sup> L. Mascarelli, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **16**, 567 [1907]; W. C. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1190 [1941].