

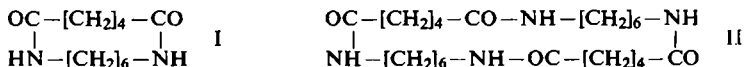
# HELMUT ZAHN, PEDRO MIRÓ<sup>1)</sup> und FRANZ SCHMIDT<sup>2)</sup> ÜBER CYCLISCHE OLIGAMIDE AUS NYLON<sup>3)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 7. März 1957)

Aus Nylon 66 wurden die cyclischen Amide I und II sowie ein noch höheres Cycloamid, zusammen mit etwa 1.6-proz. Ausbeute, isoliert und durch Analyse, Partialhydrolyse und Reduktion zu den entsprechenden cyclischen Aminen, identifiziert.

Es ist bekannt, daß technisches Polycaprolactam etwa 10–12 % monomeres Caprolactam und einige Oligomere enthält<sup>4)</sup>. Polymere und Oligomere stehen in der Schmelze im Gleichgewicht<sup>5)</sup>. Ob auch das Polykondensationsprodukt von Hexamethyldiamin und Adipinsäure, Polyhexamethylen-adipinamid (Nylon 66), Oligomere enthält, war nicht gesichert. In der zugänglichen Literatur finden wir nur Hinweise auf zwei cyclische Säureamide. So ist das 14gliedrige „monomere Cycloamid“ in einem Fachbuch<sup>6)</sup>, das „dimere Cycloamid“ neben I in einer Patentschrift<sup>7)</sup> als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Nylon genannt. Nähere Angaben fehlen.



Wir beschreiben im folgenden die Isolierung der Cycloamide I und II durch Extraktion aus Nylonfasern<sup>8)</sup>.

## 1. EXTRAKTIONSVERSUCHE AN NYLON

Technische Nylonstapelfaser wird nacheinander mit siedendem Äther bzw. Alkohol extrahiert. Beim Aufarbeiten der Lösungen werden Festkörper in einer Ausbeute von 0.05 bzw. 0.75 % erhalten. Diese lassen sich durch Umkristallisation und Vakuumsublimation in die chromatographisch reinen Verbindungen I und II trennen. Da sich II aus Wasser, worin I leicht löslich ist, umkristallisieren läßt, wurde in neuen Extraktionsversuchen auf organische Lösungsmittel verzichtet, indem man Nylonfaser mit dest. Wasser unter Rückfluß kochte. Die Aufarbeitung der wäßrigen Lösungen

<sup>1)</sup> Stipendiat des „Instituto de Investigaciones Textiles Cataluna“, Barcelona (Spanien).

<sup>2)</sup> Teil der Diplomarbeit F. SCHMIDT, Heidelberg 1956; vgl. *Angew. Chem.* **68**, 164 [1956].

<sup>3)</sup> VIII. Mitteil. über Oligomere vom Polyamid- und Polyestertyp. VII. Mitteil.: H. ZAHN und W. LAUER, *Makromolekulare Chem.* **23**, 85 [1957].

<sup>4)</sup> Vgl. P. SCHLACK und K. KUNZ, in R. Pummerer, *Chemische Textilfasern, Filme und Folien*, S. 643; Verlag Enke, Stuttgart 1953.

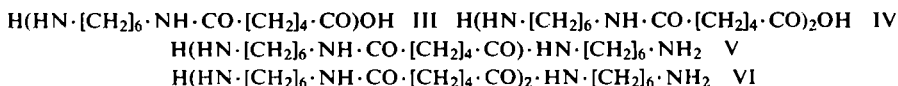
<sup>5)</sup> Vgl. A. B. MEGGY, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 796.

<sup>6)</sup> K. THINIUS, *Hochpolymere*, Fachbuchverlag Leipzig 1952.

<sup>7)</sup> E. I. DUPONT DE NEMOURS, *Franz. Pat.* 893026 [1944]; *C.* **1948** I, 641.

<sup>8)</sup> Gleichzeitig mit einem Kolloquiumsvortrag des einen von uns in Basel (vgl. *Angew. Chem.* **68**, 164 [1956]) erschien eine kurze Mitteilung über dieselben Cycloamide von C. J. BROWN, A. HILL und P. V. YOULE in *Nature [London]* **177**, 128 [1956].

liefert neben den Cycloamiden I und II noch ein oder mehrere größere Cycloamide in Spuren, ferner die ninhydrinpositiven linearen Oligamide III–VI und Hexamethyldiamin.



Tab. 1. Oligomere in wäßrigen Nylon-Extrakten

$R_F$ in SBA *)	Ninhydrinreaktion	Chlorreaktion	Zuordnung
0.15	+	+	Hexamethyldiamin
0.20	+	+	V
0.40	+	+	VI
0.56	+	+	III
0.68	+	+	IV
1.00	—	+	I
1.00	—	+	II

Um festzustellen, ob die Cycloamide schon vor dem Schmelzverspinnen vorliegen, wurden Nylonschnitzel untersucht. Das Material wird in der Siedehitze in Eisessig gelöst und das in der Kälte ausfallende Polymere abfiltriert. Das Filtrat enthält die Cycloamide I und II sowie dieselben linearen Oligamide, wie sie bei der Extraktion der Faser mit Wasser gefunden werden. Die Ausbeuten an I und II liegen etwas niedriger.

Außerdem wurde hieraus noch eine überraschend hochschmelzende (Schmp. 266 bis 268°) ninhydrinnegative Verbindung isoliert, der auf Grund näherer Untersuchungen die Konstitution eines tri- oder wahrscheinlicher tetrameren Cycloamids zukommt. Ferner wurde ein höheres lineares Oligamid gefunden (Schmp. 248–250°), das ein Kratky-Röntgenogramm mit einer Langperiode von 72 Å liefert.

## II. EIGENSCHAFTEN DER CYCLOAMIDE

Die Papyrographie und papyrographische Färbemethoden liefern den ersten Hinweis auf die cyclische Natur der aus Nylon isolierten Verbindungen I, II und des Cycloamids vom Schmp. 266–268°. Sie lassen sich nicht mit Ninhydrin anfärben, können daher keine freien Aminogruppen besitzen, reagieren jedoch positiv nach dem Chlorverfahren<sup>9)</sup>, das auf Säureamidbindungen anspricht. Ninhydrinnegative lineare Oligamide müßten endständige Carboxygruppen aufweisen und in basischen Lösungsmittelgemischen infolge Salzbildung gebremst werden, was jedoch nicht der Fall ist. Die Verbindungen I, II und das Cycloamid vom Schmp. 266–268° wandern sowohl in SBA als auch in SBN\*\*) mit der Lösungsmittelfront. Ihre Trennung gelingt nach der absteigenden Methode in Pyridin-Wasser (7:3)<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> H. ZAHN und E. REXROTH, Z. analyt. Chem. **148**, 181 [1955].

\*) SBA: 75 Tle. sek. Butanol, 15 Tle. 90-proz. Ameisensäure, 10 Tle. Wasser.

\*\*) SBN: 85 Tle. sek.-Butanol, 15 Tle. 10-proz. Ammoniak.

Tab. 2.  $R_F$ -Werte der aus Nylon isolierten Verbindungen

Verbindung	Lösungsmittel			Nachweis	
	SBA aufst.	SBN aufst.	Py/Wasser abst.	Chlor	Ninh.
I	1.0	1.0	0.82	+	—
II	1.0	1.0	0.88	+	—
Cycloamid	1.0	1.0	0.92	+	—
vom Schmp. 266—268°		Streifen			

Zur Kontrolle ihrer Zusammensetzung werden die in Tab. 2 genannten Verbindungen in zugeschmolzenen Röhrchen mit 6*N* HCl 24 Stdn. bei 105° gehalten. In den Hydrolysaten werden nur Hexamethyldiamin und Adipinsäure gefunden.

Durch potentiometrische Titration lassen sich saure oder basische Gruppen nicht nachweisen. Das Cycloamid vom Schmp. 266—268° ist nicht ausreichend löslich, weshalb auf eine Titration verzichtet wurde.

Zur kryoskop. Molekulargewichtsbestimmung eignet sich das von I. und M. ROTHE<sup>10)</sup> bei den isomeren Cycloamiden der  $\epsilon$ -Amino-capronsäure angewendete Hexahydro-*p*-aminobenzoessäure-lactam<sup>11)</sup>. Auch in Campher werden bei verschiedenen Konzentrationen gute Ergebnisse erhalten. Phenol ist als Lösungsmittel ungeeignet.

Ebullioskopisch kann das Mol.-Gewicht in Methanol bestimmt werden. Da jedoch bereits das dimere Cycloamid II in Methanol nicht mehr gut löslich ist, können Cycloamide mit höherem Molekulargewicht als dem des Dimeren nicht mehr in Methanol bestimmt werden. Eisessig, der alle Cycloamide gut löst, ist nicht brauchbar, da bei allen Bestimmungen etwa das doppelte bis dreifache Molekulargewicht gefunden wird.

Tab. 3. Molekulargewichtsbestimmungen

Verbindung	Molekulargewichtsbestimmung kryoskop.	Molekulargewichtsbestimmung ebullioskop.	Mol.-Gew. ber.
I	243, 262, 254, 238, 216	216	226.3
II	466, 477, 481, 475,	516	452.6
Cycloamid vom Schmp. 266—268°	792	—	

Unabhängig von der Molekulargewichtsbestimmung konnte die Ringgröße der Cycloamide auch durch Partialhydrolyse<sup>12)</sup> in 6*N* HCl bei 105° festgestellt werden. Dabei werden die Säureamidbindungen im Ring stufenweise hydrolysiert. Es entstehen bekannte lineare Oligamide<sup>13)</sup> (Aminosäuren, Diamine und Dicarbonsäuren), die papyrographisch leicht zu identifizieren sind. Wird nur eine Säureamidbindung geöffnet, so bildet sich eine Aminosäure, deren Kettenlänge mit der Ringgröße des untersuchten Cycloamids übereinstimmt.

Da alle Säureamidbindungen im Ring gleichwertig sind und die entstehenden linearen Oligamide unter diesen Bedingungen ebenfalls hydrolysiert werden, sind die

<sup>10)</sup> Chem. Ber. **88**, 284 [1955].

<sup>11)</sup> Schmp. 197.4°; dargestellt nach G. WENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 425 [1942].

<sup>12)</sup> H. ZAHN und E. REXROTH, Memoria Conferencia Internacional de la Tecnica Textil, Barcelona 1954, S. 274.

<sup>13)</sup> H. ZAHN und Mitarbb., Angew. Chem. **68**, 229 [1956].

den jeweiligen Ringgrößen entsprechenden linearen Aminosäuren nur im Anfangsstadium der Hydrolyse zu erwarten.

Tab. 4. Partialhydrolyse von I (in SBA aufsteigend chromatographiert)

$R_F$	Ninhydrin	Chlor	Zuordnung
0.1—0.2	+	+	Hexamethyldiamin
0.55	+	+	III

Tab. 5. Partialhydrolyse von II

(in SBA absteigend chromatographiert, Substanzen durch Vergleichsverbindungen identifiziert)

Hydrolysen- dauer (Stdn.)	Intensitäten der Hydrolysenprodukte			
	IV	V	III	Hexamethylen- diamin
0.5	+++	++	+	+
1.0	++	++	++	++
1.5	+	+	+++	+++
2.0	—	+	++	++++
3.0	—	+	+	+++++

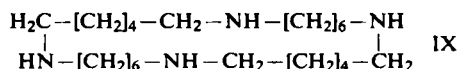
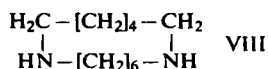
Die Partialhydrolyse des Cycloamids vom Schmp. 266—268° ergibt neben den Produkten der Tab. 5 noch die trimere Aminosäure



und das dimere Diamin VI. Demnach besitzt dieses Cycloamid mindestens 42 Ringatome.

Bei der Partialhydrolyse treten auch Dicarbonsäuren auf. Da sich diese auf dem Papyrogramm mit nicht angegriffenem Cycloamid überdecken, wurde auf ihre Bestimmung verzichtet.

Die Reduktion der Cycloamide mit Lithiumalanat nach H. ZAHN und H. SPOOR<sup>14)</sup> liefert ein weiteres Kriterium für die Ringgröße und die Reinheit der Verbindungen. Die Reduktion der Cycloamide aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure führt zu cyclischen Aminen, die identifiziert werden können. So ist das aus I erhaltene cyclische Diamin VIII mit dem Reduktionsprodukt des Cyclodiamids der  $\epsilon$ -Amino-capron-



säure nach Analyse, Röntgenogramm, positiver Ninhydrinreaktion, Misch-Schmelzpunkt und  $R_F$ -Wert identisch. Das Reduktionsprodukt IX der Verbindung II vom Schmp. 241° ist papyrographisch einheitlich und identisch mit dem aus dem Cyclo-tetramid der  $\epsilon$ -Amino-capronsäure gewonnenen Amin. Die Hauptabsorptionsbanden der IR-Spektren der Verbindungen I und II sowie des Cycloamids vom Schmp.

<sup>14)</sup> Chem. Ber. 89, 1296 [1956].

266–268° entsprechen infolge des gemeinsamen Bauprinzips (am N einfach substituierte Carbonamidgruppen) den zu erwartenden Banden. Darüber hinaus erscheinen keine Banden, die Endgruppen anzeigen. Die IR-Aufnahmen liefern somit einen weiteren Beweis für die cyclische Struktur der aus Nylon isolierten Verbindungen.

Tab. 6. Übersicht über die IR-Absorptionsbanden. (Alle Substanzen wurden als KBr-Preßplättchen, Schichtdicke 1.3 mm, im Leitz-Spektrographen aufgenommen)

Zuordnung	I	II Nadeln	II Blättchen	Cycloamid Schmp. 266–268°	Bemerk.
NH-Val.	3310 K	3310	3300	3280	stark
NH-Val.	3100	3095	3100	3090	schwach
CH <sub>2</sub> -Val.	2940	2940	2940	2930	stark
CH <sub>2</sub> -Val.	2875	2875	2875	2860	mittel
Amidb. I	1650	1650	1650	1640	sehr stark
Amidb. II	1563	1563	1561	1557	sehr stark
CH <sub>2</sub> -Def.	1470	1470	1470	1468	schwach
	1445	1448	1450	1442	schwach
	1370	1268	1270	1370	schwach, flach
	1300	1295	1305		schwach, flach
			1277	1277	schwach, flach
	1238		1245		schwach, flach
	1215	1220	1220	1210	schwach, flach
	1156	1152	1152	1150	schwach, flach
–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –	730–760	720–760	720–760	715–740	schwach, flach

### III. DIE EINZELNEN CYCLOAMIDE

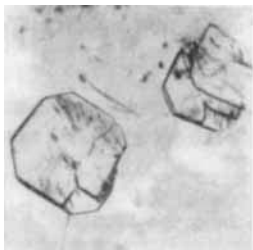
a) *2.7-Dioxo-1.8-diaza-cyclotetradecan (I)*: Das 14 gliedrige, monomere Cycloamid bildet Nadeln, die bei 170–180° zu sublimieren beginnen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmelzen sie bei 253°. In Gegenwart linearer Oligamide treten bei der Sublimation infolge Ringspaltung und Polymerisation Verluste ein.

Das monomere Cycloamid bildet sich aus AH-Salz (Adipinsäure + Hexamethylen-diamin) beim Kochen in Glykol. Auch durch Reaktion zwischen Hexamethylen-diamin und Adipinsäuredichlorid in verdünnter Lösung kann das monomere Cycloamid in 3-proz. Ausbeute gewonnen werden. Die Trennung von linearen Oligamiden erfolgt durch Ionenaustausch. Arbeiten über die Synthesen der Cycloamide sind im Gange<sup>15)</sup>.

b) *2.7.16.21-Tetraoxo-1.8.15.22-tetraaza-cyclooctacosan (II)*: Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wird das dimere Cycloamid rein erhalten, das aus verdünnter methanol. Lösung in Blättchen (Abbild. 1), aus konzentrierter methanol.

<sup>15)</sup> Vgl. H. ZAHN, Angew. Chem. 69, 239, 270 [1957]. I wurde inzwischen auch von H. STETTER und J. MARX, Angew. Chem. 69, 439 [1957], aus Adipinsäuredichlorid und Hexamethylen-diamin in hoher Ausbeute synthetisiert.

Lösung in kugelig-verfilzten feinen Nadeln (Abbild. 2) kristallisiert. Die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  liefert das reine Tetra-amin IX.



Abbild. 1. Dimeres Cycloamid II  
Blättchen



Abbild. 2. Dimeres Cycloamid II  
Nadeln

Vergrößerung in beiden Abbildungen ca. 50fach

Blättchen und Nadeln liefern dasselbe Debye-Scherrer-Röntgenogramm. Die Nadeln schmelzen einheitlich bei  $241^\circ$ , die Blättchen schmelzen bereits früher, wobei sich vereinzelt Nadeln bilden. Bei  $240-243^\circ$  liegt dann auch hier eine klare Schmelze vor.

c) *Cycloamid vom Schmp.  $266-268^\circ$* : Der genannte Schmelzpunkt wird nach häufigem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Eisessig erreicht. Das Debye-Scherrer-Röntgenogramm ähnelt dem von Nylonpulver, die Kratky-Aufnahme liefert einen Langperiodenreflex bei  $38-39 \text{ \AA}$ . (Die charakteristischen Reflexe der Kratky-Röntgenogramme liegen beim monomeren Cycloamid I bei  $8.3 \text{ \AA}$ , beim dimeren Cycloamid II bei  $12.6 \text{ \AA}$ .)

Alle Befunde lassen sich nur so deuten, daß ein tri- oder tetrameres Cycloamid vorliegt. Nimmt man an, daß dieses Ringmolekül im Kristallgitter eine Doppelkette bildet, so wird das Auftreten einer Nylonstruktur im Röntgenogramm verständlich. Die gefundene Langperiode von  $38-39 \text{ \AA}$  spricht für das tetramere Cycloamid. (Ein Hexamethylenadipinamid-Rest ist  $17.2 \text{ \AA}$  lang, 4 Reste  $68.8 \text{ \AA}$ , 4 Reste in der Doppelkette  $34.4 \text{ \AA}$ .) Unter Berücksichtigung des zwischenmolekularen Abstandes von  $3-4 \text{ \AA}$  ergeben sich  $37.4-38.4 \text{ \AA}$  für die Langperiode des gestreckten tetrameren Cycloamids in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Eine eindeutige Feststellung der Ringgröße ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

Nylonstapelfasern sowie -schnittzel wurden uns wiederholt von der deutschen RHODIACETA AG., Freiburg, durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. A. SIPPEL zur Verfügung gestellt. Die Infrarotaufnahmen wurden von Herrn Dr. H. VON DIETRICH, die Röntgenaufnahmen von Herrn Dr. K. ZIEGLER, angefertigt. Die Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Makromolekulare Substanzen“ und vom VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Chemiefonds Düsseldorf, sowie vom LANDESGEWERBEAMT BADEN-WÜRTTEMBERG unterstützt. Allen Genannten sei bestens gedankt.

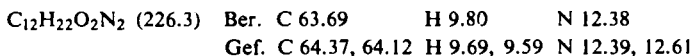
## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nylonstapelfaser (Rhodiaceta Freiburg) wurde bei 20° mit 0.5-proz. Nekanil O (BASF)-Lösung (pH 4) 30 Min. gewaschen, mit dest. Wasser gut gespült und an der Luft getrocknet.

## 1. Isolierung des monomeren Cycloamids (I) aus Nylon

a) durch Extraktion mit Äther: 1.06 kg getrocknete (105°, 24 Stdn.) Nylonstapelfaser wurde mit 7 l Äther im Soxhlet 72 Stdn. extrahiert. Während der Extraktion und beim Einengen des Extraktes auf 100 ccm schieden sich weiße Nadeln ab. Ausb. 0.526 g (0.05 %, bezogen auf das Ausgangsmaterial). Durch Sublimation bei 220–235°/20 Torr konnten 478 mg reine Substanz erhalten werden. Nadeln aus Methanol. Schmp. 253° (zugeschmolzene Kapillare).

Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Eisessig, Ameisen- und kalte konz. Salzsäure sind gute Lösungsmittel. Zum Umkristallisieren eignen sich Essigester und Dioxan, für größere Ansätze Essigester-Methanolgemische. Die Verbindung löst sich nicht in Äther, Aceton und Kohlenwasserstoffen.



Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe):

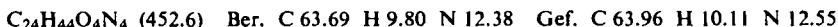
8.29 (10) 7.87 (1) 7.02 (1) 6.14 (2) 5.38 (1) 4.86 (6) 4.70 (8) 4.56 (8) 4.27 (5) 4.05 (10) 3.84 (8) 3.45 (2) 3.11 (2) 2.74 (2) 2.57 (2) 2.41 (1) 2.35 (1) 2.28 (1) 2.20 (1)

b) durch Extraktion mit Alkohol: Durch 24-stdg. Extraktion von 1.06 kg Nylonstapelfaser mit Äthanol und Eindampfen des Extraktes wurden 8.03 g (0.75 % bezogen auf das Ausgangsmaterial) braunes Gemisch erhalten, aus dem durch Vak.-Sublimation bei 220 bis 240° 2.4 g I gewonnen wurden.

2. 2,7-Dioxo-1,8-diaza-cyclotetradecan (I) und 2,7,16,21-Tetraoxo-1,8,15,22-tetraaza-cyclo-octacosan (II) aus Nylon: 300 g Nylonstapelfaser wurden mit 1.8 l dest. Wasser 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen des Extraktes i. Vak. auf 150 ccm kristallisierten 700 mg einer weißen ninhydrinnegativen Substanz aus. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in Methanol gelöst. Aus der eingeengten und abgekühlten Lösung wurden 850 mg Nadeln erhalten, die ninhydrinnegativ und identisch mit der nach 1.a) und b) isolierten Verbindung I waren. In der Mutterlauge waren papyrographisch einige ninhydrinpositive Verbindungen nachzuweisen, die jedoch nicht isoliert wurden.

Die aus Wasser ausgefallene Substanz schmolz zwischen 190–225°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man Blättchen der Verbindung II vom Schmp. 235 bis 238°. Die Hydrierung lieferte in der Hauptsache das cyclische Tetraamin IX vom Schmp. 59–60°, daneben in kleineren Mengen das cyclische Diamin VIII vom Schmp. 66–72° und ein noch höheres cyclisches Amin, das papyrographisch nachgewiesen wurde. Durch weiteres Umkristallisieren von II aus Methanol konnten 320 mg in Blättchen erhalten werden, die bei 230° zu schmelzen begannen, wobei sich Nadeln und Nadelbüschel bildeten. Bei 243° lag eine klare Schmelze vor.

Das dimere Cycloamid II löst sich leicht in Eisessig, Ameisensäure, Phenol, konz. Salzsäure, die bei Zimmertemperatur nicht angreift und keinen Abbau herbeiführt. Das Produkt läßt sich aus Wasser, Methanol, Äthanol und Glykolmonomethyläther umkristallisieren. Unlöslich ist das Cycloamid in Äther, Aceton und Kohlenwasserstoffen.



Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe):

12.6 (4) 7.49 (1) 6.30 (6) 5.33 (8) 4.83 (4) 4.74 (2) 4.56 (10) 4.35 (2) 4.08 (10) 3.88 (4) 3.70 (4) 3.47 (2) 3.14 (4) 2.84 (1) 2.73 (1) 2.62 (1) 2.32 (1) 2.27 (1) 2.18 (1) 1.90 (1)

4. *Isolierung des höheren Cycloamids aus Nylon*: 100 g Nylonschnitzel wurden in 800 ccm Eisessig unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Die milchig-trübe Lösung erstarrte beim Erkalten. Das abgeschiedene Polymere wurde abgesaugt und das essigsäure Filtrat zur Trockne eingedampft. Beim Auskochen mit 150 ccm Methanol blieb ein brauner Rückstand (1.35 g) ungelöst. Beim Erkalten fielen aus der Methanollösung 0.4 g rohes Produkt vom Schmp. 248–254° aus. Die Mutterlauge lieferte 0.2 g II und 0.25 g I. Das Rohprodukt mit dem Schmp. 248–254° wurde durch häufiges Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Eisessig gereinigt. Der Schmp. betrug schließlich 266–268°. Ausb. 0.1 g.

Summenformel: Es stehen zur Diskussion:

$C_{36}H_{66}O_6N_6$ , Mol.-Gew. 678.9 oder  $C_{48}H_{88}O_8N_8$ , Mol.-Gew. 905.2

Ber. C 63.69 H 9.80 N 12.38 Gef. C 63.17 H 9.96 N 12.33

In Hexahydro-*p*-aminobenzoessäure-lactam wurde ein Mol.-Gew. von 792 bestimmt.

Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe):

38–39 (1) 6.58 (4) 4.46 (10) 3.22 (2) 2.61 (1) 2.40 (1) 2.18 (1) 1.95 (1)

5. *1,8-Diaza-cyclotetradecan (VIII) aus dem cyclischen Amid I*: 102 mg cyclisches Amid I wurden in 20 g trockenem Tetrahydrofuran mit 0.5 g  $LiAlH_4$  22 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zersetzung des überschüss.  $LiAlH_4$  mit feuchtem Tetrahydrofuran wurde mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert. Aus der wäbr. Phase wurden nach Neutralisation mit Natronlauge durch Extraktion mit Äther 60 mg Kristalle vom Schmp. 60–70° erhalten, die nach Sublimation i. Vak. bei 66–72° schmolzen.  $R_F$  0.28 in SBA (s. Anmerk. zu Tab. I).

$C_{12}H_{26}N_2$  (198.3) Ber. C 72.72 H 13.13 N 14.14 Gef. C 72.42 H 12.93 N 14.19

Netzebenenabstände in Å (geschätzte Intensitäten der Reflexe):

7.07 (9) 5.70 (7) 5.05 (8) 4.77 (5) 4.18 (10) 3.97 (9) 3.69 (9) 3.53 (6) 3.26 (8) 3.10 (4) 2.93 (3) 2.84 (3) 2.68 (6) 2.52 (4) 2.40 (2) 2.28 (6) 2.14 (1) 2.09 (3) 2.00 (6) 1.93 (1) 1.84 (1) 1.76 (1) 1.70 (1) 1.60 (2) 1.56 (2)