

Aza- und Diaza-cycloalkane*.

13. Mitteilung über vielgliedrige cyclische Verbindungen¹.

Von

A. Müller, E. Šrepel, Eugenie Funder-Fritzsche und F. Dicher.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Obwohl die Aza-cycloalkane (Polymethylen-imine) mit einer mittleren Ringgliederzahl durch die Reduktion der Cyclanon-isoxime mit Lithium-aluminiumhydrid viel leichter als früher zugänglich geworden sind², erscheinen auch andere Darstellungen mit Rücksicht auf die Bildung von einheitlichen Dimeren, den Diaza-cycloalkanen³, und auf die Verhältnisse beim Ringbildungsminimum von Interesse. Die Synthese der 10- bis 12gliedrigen Lactone aus den ω -Halogenfettsäuren mit Kaliumkarbonat in siedendem Methyläthylketon (bei hoher Verdünnung) gibt auffallend gute Ausbeuten⁴.

In der vorliegenden Arbeit bereiteten wir im wesentlichen nach der von K. Ziegler und Ph. Orth⁵ modifizierten Marckwaldschen⁶ Methode aus den N- ω -Bromalkyl-p-toluolsulfamiden, $\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ bzw. $\text{Br}(\text{CH}_2)_9\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, und Kaliumkarbonat in siedendem Amyl-

* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 12. Mitteilung: A. Müller und W. Vanc, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 669 (1944).

² L. Ruzicka, Margit Kobelt, O. Häflinger und V. Prelog, Helv. chim. Acta **32**, 544 (1949).

³ Siehe hierzu L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin und H. A. Boekennoogen, Helv. chim. Acta **16**, 1325f. (1933).

⁴ H. Hunsdiecker und H. Erbach, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 129 (1947).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1867 (1933).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3264 (1898). — Siehe hierzu auch A. Müller und P. Bleier, Mh. Chem. **56**, 391 (1930). — A. Müller und L. Kindlmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 416 (1941).

alkohol in großer Verdünnung neben den bereits bekannten Basen Azacyclooctan (Heptamethylenimin), $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$, bzw. Azacyclodecan (Nonamethylenimin), $(\text{CH}_2)_9 > \text{NH}$, die noch nicht bekannten dimeren Basen 1,9-Diaza-cyclohexadecan (Cyclo-di-heptamethylen-diimin) (I) und 1,11-Diaza-cycloeikosan (Cyclo-di-nonamethylen-diimin) (II). Die Basen wurden durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert.



Die Ausbeuten an den reinen Cyclisierungsprodukten N-p-Toluolsulfonyl-azacyclooctan, $(\text{CH}_2)_7 > \text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, bzw. N-p-Toluolsulfonyl-azacyclodecan, $(\text{CH}_2)_9 > \text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, betrugen etwa 60% bzw. 3% d. Th., bezogen auf das Bromalkyl-toluolsulfamid, zeigen also einen steilen Abfall vom 8gliedrigen zum 10gliedrigen Ring. Die Ausbeute an dem zugleich entstandenen dimeren Reaktionsprodukt war beim 16gliedrigen Ring niedrig, beim 20gliedrigen Ring belief sie sich auf etwa 11% d. Th. Indessen erhielten wir das N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,9-diaza-cyclohexadecan in etwa 17%iger Ausbeute aus 1,7-Dibromheptan, p-Toluolsulfamid und Kaliumkarbonat in siedendem Methyläthylketon.

Um zu prüfen, ob man durch Dehydrierung des Azacyclooctans vielleicht zu dem noch unbekannten Aza-cyclooctatetraen gelangen könnte, ließen wir Silberacetat auf Azacyclooctan in essigsaurer Lösung einwirken. Silberacetat dehydriert bekanntlich Piperidin zu Pyridin⁷ und analog Anabasin zu 2,3'-Dipyridyl⁸. Wir konnten jedoch trotz Variierung der Versuchsbedingungen als Reaktionsprodukt von Azacyclooctan mit Silberacetat lediglich Pyridin in etwa 16%iger Ausbeute (als Pikrat) erfassen. Eine Gelbfärbung, die bei der Freisetzung der mit Pikrinsäure gefällten Basen durch Kaliumkarbonat auftrat und bei der katalytischen Hydrierung verschwand, deutet aber auf ungesättigte Bindungen.

Versuche zur Dehydrierung des erstmalig rein dargestellten N-Methyl-azacycloheptans⁹, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NCH}_3$, mit Silberacetat führten zu keinem Ergebnis.

⁷ J. Tafel, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 1621 (1892).

⁸ A. Orechhoff und G. Menschikoff, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 273 (1931). — Über die Oxydation von Calycanthin mit Silberacetat siehe K. Eiter und Angela Nezeval, Mh. Chem. **81**, 404 (1950).

⁹ Das N-Methyl-azacycloheptan hatte schon J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2853 (1910), in Händen. Er bereitete es aus 1,6-Dijodhexan und Methylamin, hielt es aber irrtümlich für N-Methyl- α -pipecolin. Siehe hierzu A. Müller und E. Rölz, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 570 (1928). — Das für die obige Methylierung benutzte Cyclo-hexamethylenimin wurde

Experimenteller Teil¹⁰.*N*-7-Bromheptyl-*p*-toluolsulfamid.

Reines, im Vak. getrocknetes Natrium-*p*-toluolsulfonsäureamid¹¹ wurde mit 1,7-Dibromheptan (Mole 1:4) in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr im Ölbad auf 120 bis 125° unter öfterem Umschwenken etwa 30 Stdn. erhitzt, bis eine kleine Niederschlagsprobe auf feuchtem Lackmuspapier keine alkalische Reaktion mehr zeigte. (Zur Vermeidung der Temperaturregelung kann man mit Toluol — 1,25 ml je g Dibromheptan — unter Rückfluß lebhaft kochen, wodurch aber die Reaktionsdauer fast verdoppelt wird.)

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, die organische Schicht zur Entfernung von unverändertem *p*-Toluolsulfamid mehrmals mit 2 n NaOH ausgeschüttelt und schließlich alkalifrei gewaschen. Aus den letzten Waschlaugen konnte mit Salzsäure etwas *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1,7-diaminoheptan (vgl. weiter unten) abgeschieden werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Entfernen des Wassers im Vak. wurde das unverbrauchte Dibromheptan durch Destillation bei etwa 2 Torr zurückgewonnen. Die Ausbeuten an rohem Bromheptyl-toluolsulfamid (Destillationsrückstand) betrugen bei Versuchsansätzen bis 400 g Dibromheptan etwa 90% d. Th., bezogen auf das verbrauchte Dibromheptan. Das Rohprodukt reinigten wir durch Kurzwegdestillation (Luftbadtemp. 140°) oder durch wiederholtes Auskochen mit Ligroin. Farblose Kristalle vom Schmp. 71,5° (aus Ligroin). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kochender 2 n NaOH.

C₁₄H₂₂O₂NBrS (348,30). Ber. C 48,27, H 6,37, N 4,02, Br 22,94.

Gef. C 48,62, H 6,37, N 3,88, Br 22,96.

Aus dem mit Ligroin erschöpften Rückstand erhielten wir durch Herauslösen mit siedender Essigsäure (2:1) etwas *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1,7-diaminoheptan. Farblose Kristalle. Schmp. 143° (aus Alkohol).

C₂₁H₃₀O₄N₂S₂ (438,59). Ber. C 57,51, H 6,90, N 6,39.

Gef. C 57,59, H 7,08, N 6,56.

N-9-Bromnonyl-*p*-toluolsulfamid.

Die Darstellung dieses Homologen erfolgte in etwa 50stündiger Reaktion ähnlich wie beim Bromheptyl-toluolsulfamid. Nach Abdestillieren des überschüssigen Dibromnonans wurde das Rohprodukt (etwa 76% d. Th.) mehrmals mit Petroleumbenzin ausgekocht und die nach Erkalten abgeschiedenen Anteile wiederholt aus Alkohol umkristallisiert (Entfärbungskohle). Farblose Kristalle. Schmp. 77 bis 78°.

C₁₆H₂₆O₂NBrS (376,35). Ber. C 51,06, H 6,96, N 3,72, Br 21,23.

Gef. C 51,40, H 7,19, N 3,77, Br 21,14.

Apparatur für die Cyclisierungen. In einem wärmeisolierten Schliffkolben befand sich das wasserfreie Kaliumkarbonat in Amylalkohol, der mittels

uns seinerzeit durch Herrn Prof. Dr. H. Hopff von der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

¹⁰ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

¹¹ Dargestellt mit 2% Überschuß an *p*-Toluolsulfamid nach D. H. Peacock und U. C. Dutta, J. chem. Soc. London 1934, 1303.

elektrischer Heizung stets in starkem Sieden erhalten wurde. Wesentlich ist ein regelmäßiges langsames Eintropfen der Lösung des Bromalkyl-toluol-sulfamids in Amylalkohol in den ein wenig geneigten Rückflußkühler. Hierzu bewährte sich ein mit Quecksilber beschicktes Überlaufgefäß (Abb. 1, Maße in cm), welches beliebig oft mit Lösung gefüllt werden konnte. In einem Nebenweg war die Kapillare mit Schlauchstücken waagrecht eingesetzt. Durch geeignete Stellung der beiden Glashähne war es möglich, das Quecksilber (aus dem Niveaugefäß) direkt oder durch die Kapillare nach dem Überlaufgefäß zu leiten. Am oberen Ende des Kühlers war mit einem *Claisen*-Aufsatz das Eintropfrohr und eine mit Amylalkohol beschickte Sicherheitswaschflasche angeschlossen.

N-p-Toluolsulfonyl-azacyclooctan.

Man ließ 40 g gereinigtes Bromheptyl-toluolsulfamid in 575 ml wasserfreiem Amylalkohol (0,2 mol. Lösung) zu 159 g wasserfreiem K_2CO_3 (20fache ber. Menge) in 1590 ml siedendem Amylalkohol innerhalb 26 Stdn. zufließen und kochte danach noch etwa 6 Stdn. Nach Abdestillieren des Amylalkohols aus der von den Salzen dekantierten Lösung unter vermindertem Druck wurde der Destillationsrückstand mit den Salzen vereinigt, mit Wasser und Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, von einem geringen Niederschlag (der bei längerem Stehen ausfiel; dimeres Cyclisierungsprodukt, vgl. weiter unten) abfiltriert und die flüchtigen Anteile zuletzt bei Wasserbadtemp. unter 2 Torr verdampft. Als Rückstand blieb ein hellbraunes Öl (etwa 31 g), das in einigen Tagen durchkristallisierte. Hieraus ergaben sich nach einer Kurzwegdestillation (Luftbadtemp. 150 bis 155°) und Umkristallisieren des Destillats aus Alkohol etwa 18,3 g (60% d. Th.) reines *N-p*-Toluolsulfonyl-azacyclooctan¹². Statt der Kurzwegdestillation wurde das Rohprodukt bei mehreren Versuchen mit kochendem Ligroin ausgezogen oder auch nur aus Alkohol umkristallisiert; die Ausbeuten waren aber etwas schlechter. Farblose Kristalle vom Schmp. 82,5° (aus Ligroin).

$C_{14}H_{21}O_2NS$ (267,38). Ber. C 62,88, H 7,86, N 5,24, S 11,99.
Gef. C 63,10, H 7,98, N 4,95, S 11,98.

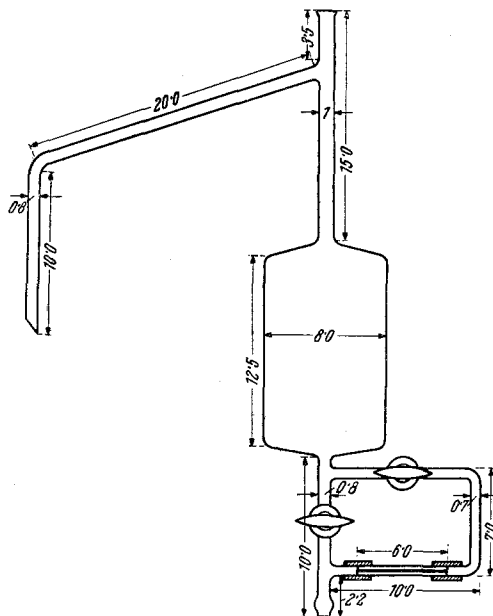


Abb. 1. Zutropfvorrichtung.

¹² Bei kleineren Versuchsansätzen und längerer Zuflußdauer erzielten wir jedoch höhere Ausbeuten.

N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,9-diaza-cyclohexadecan.

Aus den letzten Ligroinauszügen der obigen Aufarbeitung fiel nach Abkühlen das dimere Cyclisierungsprodukt aus. In besserer Ausbeute erhielten wir dasselbe durch Zufügen einer Lösung von 6,45 g Dibromheptan und 4,27 g p-Toluolsulfamid in 125 ml Methyläthylketon zu 34,6 g K_2CO_3 in 370 ml siedendem Methyläthylketon innerhalb 72 Stdn., nachfolgendes 40stündiges Kochen und Ausziehen des nach der üblichen Aufarbeitung von der ätherischen Lösung abfiltrierten Niederschlages mit kochendem Ligroin. Ausbeute 1,12 g (17% d. Th.). Der Versuch wurde in größerem Maßstab wiederholt. — Farblose Kristalle. Schmp. 192° (aus Methanol). Im Hochvak. destillierbar.

$C_{28}H_{42}O_4N_2S_2$ (534,76). Ber. C 62,88, H 7,86, N 5,24, S 11,99.

Gef. C 62,83, H 7,98, N 5,31, S 12,15.

Molgewichtsbestimmung in Pinendibromid nach *J. Pirsch*¹³. 0,574, 0,284, 0,181 mg Sbst. in 8,805, 9,803, 8,476 mg Pinendibromid: $\Delta = 10,9, 5,7, 4,3^\circ$. Mol.-Gew. gef. 484, 411, 402. Die fallenden Werte mit abnehmender Konzentration deuten auf eine Dissoziation¹⁴.

N-p-Toluolsulfonyl-azacyclodecan und
N,N'-Bis-p-toluolsulfonyl-1,11-diaza-cycloheicosan.

Die Cyclisierung des N-9-Bromnonyl-p-toluolsulfamids in Amylalkohol¹⁵ mit K_2CO_3 verlief am besten in kleinen Versuchsansätzen (5 g). Der nach Abtrennung von den Salzen und Abdestillieren des Amylalkohols auf ein kleines Volum abgesaugte Niederschlag bestand in der Hauptsache aus einem Gemisch des monomeren und dimeren Cyclisierungsproduktes. Die Trennung erfolgte durch Zusatz von Chloroform zur Lösung in Amylalkohol. Die Fällung enthielt dann vorwiegend das Dimere, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Amylalkohol rein dargestellt werden konnte. Die Substanz aus den chloroformhaltigen Mutterlaugen ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol das Monomere. Aus 5,9 g des rohen Gemisches wurden als farblose kristalline Substanzen erhalten 0,60 g (3% d. Th.) reines Monomeres vom Schmp. 59° und 2,22 g (11% d. Th.) reines Dimeres vom Schmp. 178 bis 179°.

$C_{16}H_{25}O_2NS$ (295,43). Ber. C 65,04, H 8,53, N 4,74.

Gef. C 65,35, H 8,87.

$C_{32}H_{50}O_4N_2S_2$ (590,86). Gef. C 65,35, H 8,72, N 4,83.

Die *Abspaltung der Toluolsulfonylreste* geschah stets durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von *a* g reiner Substanz mit 4 *a* ml konz. Salzsäure auf 150 bis 155° im Schüttelbombenofen. Diese Methode gab reine Produkte in vorzüglichen Ausbeuten. (Versuche zur Abspaltung des Toluolsulfonylrestes aus den N-Derivaten des Piperidins und Hexamethylenimins mittels HBr, H_2SO_4 oder KOH führten zu schlechteren Ergebnissen.)

Azacyclooctan.

Farblose Flüssigkeit von piperidinähnlichem, aber milderem Geruch. Schmp. etwa — 33°. Sdp. 162°.

¹³ Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 862 (1932).

¹⁴ Siehe hierzu *A. Müller*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 298 (1934).

¹⁵ Ein Versuch in Benzylalkohol ergab nur harzige Produkte.

d_4^{20} 0,8895¹⁶, n_D^{20} 1,4738¹⁶. Ber. M_D 35,92*¹⁷, 36,14**¹⁸. Gef. M_D 35,75.

Die Löslichkeit von Azacyclooctan in Wasser ist aus dem Diagramm (Abb. 2) ersichtlich, in welches die Klarpunkte bei langsamer Abkühlung eingetragen sind. (Unterhalb etwa -13° konnten Klarpunktsbestimmungen wegen beginnenden Erstarrens nicht mehr gemacht werden.)

Das azeotrope Gemisch Azacyclooctan — Wasser vom Siedepunkt etwa 96° unter Atmosphärendruck enthält ungefähr 45% Azacyclooctan (rohe Bestimmung).

Hydrochlorid. Farblose hygroskopische Kristalle.

Hydrobromid. Aus der Lösung der Base in absolutem Äther mit trockenem HBr, luftbeständig.

$C_7H_{16}NBr$ (194,12).

Ber. Br 41,17. Gef. Br 41,13.

Chloroplatinat. Gelbe Nadeln aus verd. Salzsäure. Zersp. 184° .

$C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (636,39).

Ber. C 26,42, H 5,07, Pt 30,68.

Gef. C 26,65, H 5,07, Pt 30,60.

Reineckat. Zersp. etwa 204° (aus 40%igem Methanol).

$C_{11}H_{22}N_7S_4Cr$ (432,59).

Ber. C 30,54, H 5,13, Cr 12,02.

Gef. C 30,55, H 5,24, Cr 11,54.

*N-Benzoylderivat*¹⁹. Destilliert im Hochvak. bei 50 bis 60° (Luftbad-temp.). Schmp. 30 bis 31° .

$C_{14}H_{19}ON$ (217,30). Ber. C 77,38, H 8,81. Gef. C 77,37, H 8,81.

Phenylthioharnstoff-Derivat. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 139 bis 140° .

$C_{14}H_{20}N_2S$ (248,38). Ber. C 67,69, H 8,12. Gef. C 67,60, H 7,74.

N-Methyl-azacyclooctan.

10 g Azacyclooctan, 15,5 ml 34,7%ige Formalinlösung und 8,2 ml Ameisensäure (Mole 1 : 2,2 : 2) wurden $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß,

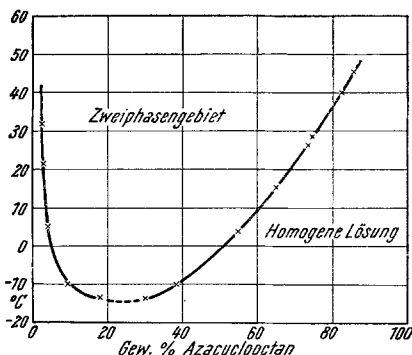


Abb. 2. Löslichkeitsdiagramm Azacyclooctan—Wasser.

¹⁶ L. Ruzicka und Mitarbeiter², 548, finden: d_4^{21} 0,8955, n_D^{21} 1,4740. — A. Müller und P. Bleier, Mh. Chem. 56, 401 (1930), weisen — nach erstmaliger Darstellung des Heptamethylenimins in geringer Menge — auf Grund der Abweichung der gefundenen Molrefraktion vom theoretischen Wert ausdrücklich darauf hin, „daß die Base noch nicht in reinem Zustand vorliegt“. Dies wurde von L. Ruzicka, M. Hürbin, M. W. Goldberg und M. Furter, Helv. chim. Acta 18, 661, Anm. 3, (1935), offenbar übersehen.

¹⁷ Die mit * bezeichneten Werte sind berechnet nach W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig. 1911.

¹⁸ Die mit ** bezeichneten Werte sind berechnet nach A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. J. Jeffery und J. Leicester, Chem. and Ind. 1950, 358.

¹⁹ Vgl. A. Müller und P. Bleier, l. c. 401, 406.

dann 12 Stdn. im Bombenrohr auf 110 bis 115° erhitzt. Nach Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation und Trocknen mit KOH ergaben sich 9 g (80% d. Th.) Base. Sdp. 161°. d_4^{20} 0,8527, n_D^{20} 1,4598. Ber. M_D 40,88*, 40,98**. Gef. M_D 40,85.

Pikrat (aus Alkohol).

$C_{14}H_{20}O_7N_4$ (356,33). Ber. C 47,19, H 5,66. Gef. C 46,85, H 5,37.

*N-Methyl-azacycloheptan*⁹.

Darstellung und Ausbeute wie beim N-Methyl-azacyclooctan. Sdp. 140°. d_4^{20} 0,8395, n_D^{20} 1,4511. Ber. M_D 36,27*, 36,33**. Gef. M_D 36,32.

Chloraurat. Hellgelbe Kristalle. Zersp. über 220°.

$C_7H_{16}NCl_4Au$ (453,23). Ber. C 18,55, H 3,56. Gef. C 18,50, H 3,72.

Pikrat (aus Wasser).

$C_{13}H_{18}O_7N_4$ (342,31). Ber. C 45,61, H 5,30. Gef. C 45,57, H 5,39.

Azacyclodecan-hydrobromid.

Dargestellt aus (0,25 g) der freien Base in absol. Äther durch Zufügen einer Lösung von trockenem HBr in absol. Äther und Umkristallisieren aus HBr-haltigem Alkohol. Seidenglänzende luftbeständige Nadeln. Zersp. oberhalb 200°.

$C_9H_{20}NBr$ (222,17). Ber. C 48,65, H 9,07, Br 35,97.

Gef. C 48,76, H 9,12, Br 35,64.

1,9-Diaza-cyclohexadecan.

Die freie Base wurde aus einem Kugelrohr im Hochvak. destilliert (Luftbadtemp. 70 bis 90°). Schmp. 26° (in zugeschmolzener Kapillare). Sie läßt in kochendem Wasser an den Dämpfen einen schwachen moschusartigen Geruch erkennen. d_4^{30} 0,9022, n_D^{30} 1,4832. Ber. M_D 71,85*, 72,28**. Gef. M_D 71,70.

Hydrochlorid (aus HCl-haltigem Alkohol). Luftbeständige farblose Kristalle.

Chloroplatinat (aus verd. HCl). Orangefarbene Nadeln. Zers. bei etwa 233°.

$C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (636,39). Ber. C 26,42, H 5,07, Pt 30,68.

Gef. C 26,58, H 5,01, Pt 30,75.

Pikrat (aus Alkohol). Zersp. oberhalb 210°.

$C_{26}H_{36}O_{14}N_8$ (684,62). Ber. C 45,61, H 5,30. Gef. C 45,89, H 5,32.

Dinitrosamin (Reinigung durch Molekularsublimation bei etwa 50°). Farblose Kristalle. Schmp. 59°.

$C_{14}H_{28}O_2N_4$ (284,40). Ber. C 59,12, H 9,92, N 19,70.

Gef. C 59,00, H 9,85, N 19,24.

1,11-Diaza-cycloeikosan.

Die freie Base wurde 2mal im Hochvak. destilliert (Luftbadtemp. 130 bis 140°). Farblose Kristalle vom Schmp. 38° (in zugeschmolzener Kapillare).

$C_{18}H_{38}N_2$ (282,50). Ber. C 76,53, H 13,56. Gef. C 76,81, H 13,39.

Molare Schmelzpunktniedrigung. 1,028, 0,688 mg Cyclooctanon in 18,684, 7,341 mg 1,11-Diaza-cycloeikosan gaben für Δ : 7,0, 11,3°. Daraus $E = 16,0, 15,2$. Der erste Wert ist (wegen der CO_2 -Anziehung der Base) verlässlicher.

Hydrochlorid (aus HCl-haltigem Alkohol). Luftbeständige, seiden-glänzende Nadeln.

Pikrat (aus Alkohol). Zersp. etwa 235°.

$C_{30}H_{44}O_{14}N_8$ (740,72). Ber. C 48,64, H 5,99.
Gef. C 48,48, 48,65, H 5,96, 5,76.

Versuche zur Dehydrierung von Azacyclooctan, Nachweis von Pyridin.

Wir erhitzen je 2 g Azacyclooctan in 47 ml 10%iger Essigsäure mit 23,6 g Silberacetat (Mole 1:8) 30 Stdn. im Schüttelbombenofen auf 126 bis 132°. Nach Abfiltrieren der gelbbraunen Lösung²⁰ wurden die Ag-Ionen mit NaCl ausgefällt, das Filtrat vom AgCl mit NaOH fast neutralisiert, mit Natriumacetat gepuffert und im Perforator mit Äther fraktioniert extrahiert. Die grünlichgelben (ersten) Extrakte von deutlichem Pyridingeruch wurden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und mit Pikrinsäure versetzt. Aus 8 g Azacyclooctan ergaben sich 3,6 g rötliches Pikrat vom Schmp. 162 bis 163°, entsprechend 16,5% d. Th. als Pyridinpikrat berechnet. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmp. auf 165 bis 166°. Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

$C_{11}H_8O_7N_4$ (308,21). Ber. C 42,86, H 2,62, N 18,18.
Gef. C 42,92, H 2,70, N 18,08.

Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base gab ein $HgCl_2$ -Doppelsalz, welches nach Umkristallisieren aus verd. HCl für sich oder in der Mischprobe mit einem aus Pyridin hergestellten Präparat bei 178° schmolz²¹.

Das einmal aus Alkohol umkristallisierte Pikrat schüttelten wir mit Äther, K_2CO_3 ²² und wenig Wasser und verdampften aus der mit K_2CO_3 getrockneten grünlichgelben Lösung nach Zusatz von 90%iger Essigsäure den Äther im Vak. Bei der Hydrierung mit PtO_2 und H_2 wurden wenig über 6 Atome Wasserstoff aufgenommen, wobei die grünlichgelbe Farbe allmählich verschwand.

Das entstandene Piperidin führten wir in das bekannte N-p-Toluolsulfonyl-piperidin über, dessen Schmp. bei 99 bis 100° lag.

$C_{12}H_{17}O_2NS$ (239,33). Ber. C 60,22, H 7,16, N 5,85, S 13,40.
Gef. C 60,19, H 7,24, N 5,47, S 13,38.

Ein anderer Teil der obigen ätherischen Lösung hinterließ nach Verdampfen des Äthers und des Pyridins im Vak. einen geringen dunkelgelben Rückstand, der an der Luft nach einigen Minuten verharzte.

²⁰ Der Niederschlag enthielt neben Silber alkalilösliche höher molekulare N-haltige Substanzen.

²¹ A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 247, 5 (1888).

²² Mit KOH statt K_2CO_3 färbte sich die wäßr. Schicht dunkelbraun, während die ätherische Schicht die grünlichgelbe Farbe verlor.