

2,4-Dinitrophenyllderivate der Aminocaprinsäure und des Hexamethylendiamins

von H. Zahn, R. Kockläuner*), P. Rathgeber**) und W. Gerstner

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Eingegangen am 2. November 1953

ZUSAMMENFASSUNG:

Im folgenden werden einige, für Untersuchungen an Polyamiden wichtige 2,4-Dinitrophenylverbindungen und deren Darstellungsweise beschrieben.

SUMMARY:

Some dinitrophenylderivatives were prepared which are useful for the analysis of polyamides.

Vor einigen Jahren konnten wir zeigen, daß sich durch papierchromatographische Analyse von Totalhydrolysaten verschiedener Polyamide die dem Aufbau entsprechenden Amine und Carbonsäuren einwandfrei ermitteln lassen¹⁾. Hierbei erwiesen sich beispielsweise die R_f -Werte von Hexamethylendiamin und ϵ -Aminocaprinsäure unter Verwendung von Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser mit 0,14 bzw. 0,60 stark voneinander verschieden. Die DNP-derivate (2,4-Dinitrophenyllderivate) dieser Polyamidbausteine ergaben sogar extreme Unterschiede mit einem R_f -Wert von 1,0 für DNP- ϵ -aminocaprinsäure und einem solchen von 0,0 für Bis-DNP-hexamethylendiamin.

In einer späteren Arbeit²⁾ wendeten wir die von Sanger³⁾ bei Proteinen so erfolgreich eingeführte Methode zur Aminoendgruppenbestimmung auf intakte Polyamide an. Hierbei wurden diese mit Dinitrofluorbenzol (DNFB) dinitrophenyliert, die gelbgefärbten DNP-polyamide in Propargylalkohol gelöst und die Zahl der Aminoendgruppen kolorimetrisch bestimmt. Diese Methode setzte genaue Kenntnisse über die DNP-derivate der endständigen Polyamidbausteine voraus. Im Falle des Poly-

*) Teil der Diplomarbeit R. Kockläuner, Heidelberg 1951.

**) Teil der Diplomarbeit P. Rathgeber, Heidelberg 1952.

1) H. Zahn, H. Wolf u. R. Kockläuner, *Melliand Textilber.* **32** (1951) 317.

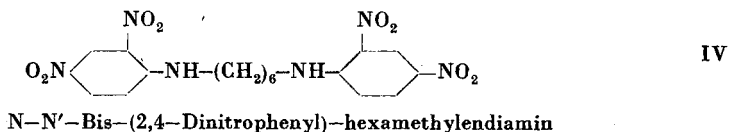
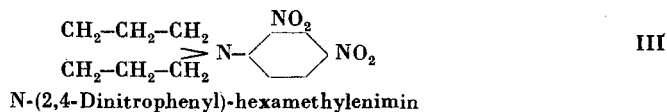
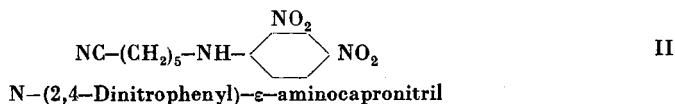
2) P. Rathgeber, Diplomarbeit Heidelberg, März 1952; H. Zahn u. P. Rathgeber, *Melliand Textilber.* **34** (1953) 749.

3) F. Sanger, *Biochem. J.* **39** (1945) 508.

caprolactams (Perlon) handelt es sich um die DNP- ϵ -aminocaprönsäure und beim Polyhexamethylenadipinamid (Nylon) um das Mono-DNP-hexamethylen-diamin.

In der vorliegenden Mitteilung werden jetzt die Darstellungsweisen dieser beiden DNP-Verbindungen sowie einiger verwandter Derivate beschrieben.

Der Umsatz an der Aminogruppe erfolgte mit DNFB in wäßrig-alkoholischer, mit Natriumbicarbonat gepufferter Lösung. Auf diesem Wege ließen sich folgende DNP-Verbindungen aus den entsprechenden Amino-Verbindungen unmittelbar und in guten Ausbeuten erhalten:



Die Verbindung I kristallisiert im Gegensatz zu den Verbindungen II-IV zuweilen schwer. Wie alle bisher beschriebenen N-DNP-Verbindungen sind auch diese gelb gefärbt.

Außerdem wurde IV bei Reaktionen zwischen DNP-äthern (O-DNP-Verbindungen wie DNP-phenol) und Hexamethylen-diamin erhalten. Anwendung der doppelten Menge Diamin ergab dabei eine Ausbeute von 50%, während sich bei einem 6,4fachen Überschuß eine solche von nur 18% ergab. Im letzteren Falle entstand als Hauptprodukt das Mono-DNP-hexamethylen-diamin, das in Form des gelben kristallinen Hydrochlorids isoliert wurde. Über diese, bei anderen Untersuchungen gefundene Spaltung von DNP-Äthern durch Amine, die auch von Borsche^{4, 5)} beschrieben wurde, wird an anderer Stelle berichtet⁶⁾. Der Vor-

⁴⁾ W. Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 1494.

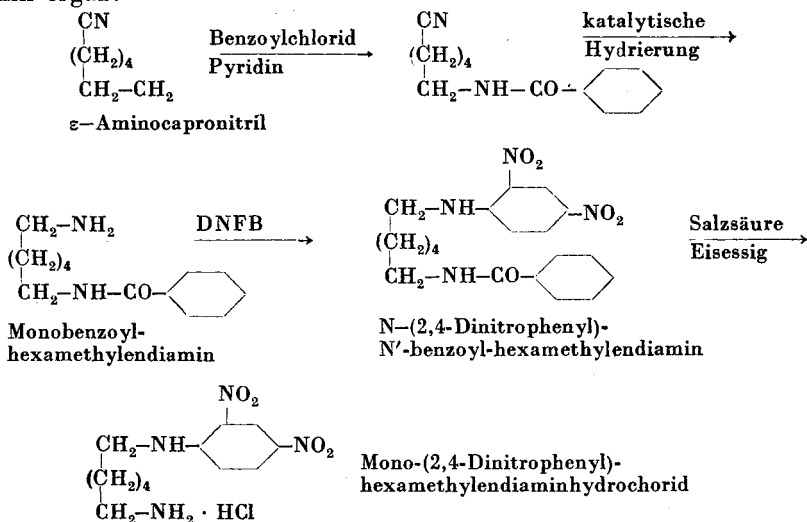
⁵⁾ W. Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 1488.

⁶⁾ H. Zahn u. R. Kockläuner, Z. analyt. Chem. im Druck.

teil dieser Reaktion besteht in der Möglichkeit, Diamine einseitig zu dinitrophenylieren.

In der Hoffnung, einen halbseitigen Umsatz des Hexamethyldiamins zum Mono-DNP-hexamethyldiamin zu erreichen, wurde mit einem Unterschuß an DNFB gearbeitet, was jedoch zu dem unbefriedigenden Ergebnis führte, daß beispielsweise 0,6 Mole DNFB je Mol Aminogruppe 83% Bis-DNP-derivat ergaben. Da zu erwarten war, daß das Hydrochlorid des Mono-DNP-hexamethyldiamins wasserlöslich ist, wurde versucht, es im salzsauren Filtrat nachzuweisen, was jedoch nicht gelang. Ebenso schlugen Versuche zur halbseitigen Acetylierung unter Verwendung von nur 80% der erforderlichen Menge Essigsäureanhydrid fehl, da schon in der Kälte, unter Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure als Katalysator, sofort das Diacetylhexamethyldiamin (Fp. 126° C) ausfiel. Auch hier zeigte das Hexamethyldiamin, ebenso wie andere aliphatische Diamine die Bevorzugung der bifunktionellen Reaktion.

Es gelang jedoch auf anderem Wege, indirekt ein Monoacylderivat des Diamins darzustellen, welches sich dinitrophenylieren ließ und durch hydrolytische Abspaltung das gewünschte Mono-DNP-hexamethyldiamin ergab.



Die gebräuchlichsten, beschriebenen Katalysatoren zur Hydrierung von Nitrilen sind Raney-Nickel⁷⁾, Platinoxid⁸⁾ und Palladiummohr⁹⁾.

⁷⁾ Mignonac Brit. Pat. 282083; P. Ruggliu, A. Businger, Helv. chim. Acta 25 (1942) 35; G. Reutmaier, C. r. 224 (1947) 478 u. 223 (1946) 578.

⁸⁾ W. H. Carothers u. G. A. Jones, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 3051.

⁹⁾ K. Kindler, Arch. Pharm. Ber. d. pharm. Ges. 269 (1931) 70.

Die unerwünschte Bildung sekundärer Amine bei der katalytischen Hydrierung wurde beim Raney-Nickel durch Zusatz von Ammoniak vermieden. Platinoxid hydriert in Eisessig grundsätzlich ohne Bildung sekundärer Amine und beim Palladiummohr wird die zu hydrierende Substanz langsam zugetropft, da ein großer Wasserstoffüberschuß die Bildung sekundärer Amine ebenfalls verhindert. Graphisch dargestellt ergab sich in unserem Falle folgendes Bild:

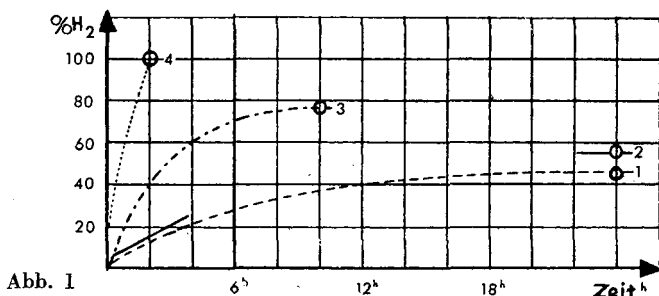


Abb. 1

1. Raney-Nickel, Methanol/NH₃ gesättigt, 20° C, 760 mm.
2. Raney-Nickel, Methanol/NH₃ gesättigt, 80° C, 150 atü.
3. Raney-Nickel, Wasser/Äthanol 1 : 1 + 1% Soda, 20° C, 760 mm.
4. PtO₂, halbverd. Eisessig + 1% konzent. Salzsäure, keine Vorhydrierung.

Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte generell durch Eindampfen der vom Katalysator befreiten Lösung. Der Rückstand wurde mit methanolischer Salzsäure aufgenommen und das reine Monobenzoylhexamethyldiaminhydrochlorid durch Äther ausgefällt.

Palladiummohr und Platin auf Bariumsulfat bewirkten keine Wasserstoffaufnahme. Platinoxid zeigte die rasche Wasserstoffaufnahme nur, wenn es ohne Vorhydrierung angewendet wurde. Hervorzuheben wäre noch, daß bei Versuch 2 trotz Erhöhung des Drucks und der Temperatur keine wesentliche Verbesserung der Wasserstoffaufnahme erreicht wurde. Im Falle 4 wurde die höchste Ausbeute erzielt.

Das einseitig benzoyleierte Hexamethyldiamin konnte nun in der üblichen Weise dinitrophenyliert werden, worauf die Abspaltung des Benzoylrestes im Einschlußrohr bei 140° C während 24 Stunden durch ein Gemisch aus gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und Eisessig erfolgte. Aus dem Hydrolysat konnten 53% der Theorie an Mono-DNP-hexamethyldiamin isoliert werden.

An dieser Stelle sei noch kurz auf eine im experimentellen Teil näher beschriebene Methode verwiesen, die gestattet, eine Spur DNP-ε-amino-capronitril neben der 1000fachen Menge Bis-DNP-hexamethyldiamin nachzuweisen.

Experimenteller Teil

Von den Verbindungen I–V wurden zur genaueren Charakterisierung Röntgen-Pulveraufnahmen (Debye-Scherrer-Aufnahmen) gemacht. Wir verwendeten dazu eine zylindrische Kammer der Firma R. Seifert Hamburg vom Durchmesser 57,3 mm. Es wurde mit Cu K α -Strahlung (Ni-Filter) bei 20 mA und 39 kV gearbeitet. Die Belichtungszeit betrug 90 Minuten. Die Aufnahmen wurden auf Doneo-Röntgenfilm der Firma Dr. C. Schleußner hergestellt. Die in den Tabellen angegebenen Intensitäten sind visuell geschätzt, wobei als relativer Bezugspunkt der jeweils stärkste Reflex diente, dessen Intensität mit 10 festgestellt wurde.

1. N-(2,4-Dinitrophenyl)- ϵ -aminocaprinsäure (I)*

1,31 g reine ϵ -Aminocaprinsäure (10 mMol) und 2,30 g Natriumbicarbonat (27 mMol) wurden in 50 ml Wasser, 1,89 g DNFB (10,2 mMol) in 100 ml Alkohol gelöst und beide Lösungen vereinigt. Nach drei Stunden wurde auf $p_H < 3$ angesäuert und der Alkohol auf dem Wasserbad abgedampft. Zuweilen fiel ein Öl aus, das nach Zusatz von Natriumbicarbonat bis auf einen kleinen Rest in Wasser gelöst wurde. Die alkalische Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen DNFB einmal mit Äther extrahiert, wieder angesäuert und das Reaktionsprodukt nach zwei Tagen abgesaugt. Es wurde mit wenig kaltem Wasser und danach direkt mit Äther gewaschen und aus Methanol/Wasser 1:1 umkristallisiert. Ausbeute: 1,95 g = 66% d. Th., Fp. 133–134° C.

$C_{12}H_{15}O_6N_3$ (297,26) Ber. C 48,48% H 5,09% Gef. C 48,66% H 5,18%.

Tabelle 1. Debye-Scherrer-Diagramm von N-(2,4-Dinitrophenyl)- ϵ -aminocaprinsäure

Nr.	2r in mm	Intensität (geschätzt)	θ	λ
1	10,0	4	5,0	8,84
2	12,8	$\frac{1}{2}$	6,4	6,91
3	17,0	3	8,5	5,21
4	19,2	7	9,6	4,62
5	22,3	8	11,15	3,98
6	24,8	4	12,4	3,58
7	27,4	10	13,7	3,25
8	29,2	1	14,6	3,06
9	30,6	1	15,3	2,92
10	33,0	1	16,5	2,71
11	35,6	4	17,8	2,52
12	37,5	1	18,75	2,39
13	39,5	4	19,75	2,27
14	44,0	3	22,0	2,06
15	49,3	$\frac{1}{2}$	24,65	1,85
16	56,8	1	28,4	1,62
17	60,0	$\frac{1}{2}$	30,0	1,54
18	64,0	$\frac{1}{2}$	32,0	1,45

* Dieses DNP-derivat wurde nach seiner ersten Beschreibung 1951 (vgl. 1) auch von anderen Autoren mit demselben Fp. gewonnen, vgl. M. E. Carsten u. H. N. Eisen, J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 4451.

2. N-(2,4-Dinitrophenyl)- ϵ -aminocapronitril (II)

2,2 g DNFB (11,8 mMol) wurden in 100 ml Alkohol, 1,20 g Natriumbicarbonat (14,3 mMol) und 1,20 g ϵ -Aminocapronitril (10,7 mMol) in 50 ml Wasser gelöst und beide Lösungen vereinigt. Nach 4 Stunden wurde angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen. Die Verbindung war genügend rein (Fp. 72° C) und ließ sich aus Alkohol umkristallisieren. Ausbeute: 2,03 g = 68% d. Th. Fp. 72° C.

$C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278,26) Ber. C 51,79% H 5,07% Gef. C 51,60% H 5,04%.

Tabelle 2. Debye-Scherrer-Diagramm von N-(2,4-Dinitrophenyl)- ϵ -aminocapronitril

Nr.	2r in mm	Intensität (geschätzt)	ϑ	Å
1	11,5	2	5,75	7,70
2	14,5	1	7,25	6,10
3	17,8	1	8,9	4,98
4	19,0	5	9,5	4,67
5	22,1	10	11,05	4,02
6	27,0	10	13,5	3,29
7	31,0	3	15,5	2,88
8	34,6	6	17,3	2,58
9	39,0	2	19,5	2,31
10	43,0	5	21,5	2,10
11	47,0	1	23,5	1,93
12	51,2	2	25,6	1,78
13	56,0	2	28,0	1,64
14	64,0	1	32,0	1,45
15	85,0	1/2	42,5	1,16

3. N-(2,4-Dinitrophenyl)-hexamethylenimin (III)

2,50 g DNFB (13,4 mMol) wurden in 100 ml Alkohol, 1,20 g Natriumbicarbonat (14,3 mMol) und 1,17 g Hexamethylenimin (11,8 mMol) in 50 ml Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach vier Stunden wurde angesäuert, die Kristalle abgesaugt und mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen. Ausbeute: 2,47 g = 79% d. Th. Fp. 105° C.

Die Substanz ließ sich durch Lösen in heißem Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigen. Eine Zersetzung war bis 200° C nicht zu beobachten. Fp. 107° C.

$C_{12}H_{15}O_4N_3$ (265,26) Ber. C 54,33% H 5,70% Gef. C 54,45% H 5,95%.

4. N-N'-Bis-(2,4-dinitrophenyl)-hexamethyldiamin (IV)

1,16 g Hexamethyldiamin (10 mMol) und 1,80 g Natriumbicarbonat (21,4 mMol) wurden in 25 ml Wasser, 3,81 g DNFB (20,4 mMol) in 100 ml Alkohol gelöst und beide Lösungen vereinigt. Sofort entstand ein äußerst feiner Niederschlag, der nach zwei Stunden abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Das Präparat war genügend rein. Es ließ sich aus Nitrobenzol und in kleineren Mengen auch aus Isobutanol umkristallisieren. Ausbeute: 4,25 g = 95% d. Th.

Eine andere Bildungsweise wurde auf S. 36 beschrieben. Fp. 205° C, ab 196° C trat Bräunung ein.

$C_{18}H_{20}O_6N_8$ (448,39) Ber. C 48,21% H 4,50% Gef. C 48,36% H 4,54%.

Tabelle 3. Debye-Scherrer-Diagramm von N-(2,4-Dinitrophenyl)-hexamethylenimin

Nr.	2r in mm	Intensität (geschätzt)	ϑ	Å
1	9,6	10	4,8	9,24
2	12,2	5	6,1	7,25
3	15,8	6	7,9	5,60
4	18,3	4	9,15	4,83
5	19,4	6	9,7	4,57
6	20,6	7	10,3	4,31
7	22,2	8	11,1	4,00
8	23,9	5	11,95	3,71
9	27,8	10	13,9	3,20
10	31,5	4	15,75	2,83
11	34,2	2	17,1	2,62
12	37,2	2	18,6	2,41
13	42,8	3	21,4	2,11
14	45,0	1	22,5	2,01
15	46,5	1	23,25	1,95
16	48,4	1	24,2	1,88
17	51,0	1	25,5	1,79
18	57,0	2	26,5	1,72
19	59,0	$\frac{1}{2}$	27,5	1,67

Tabelle 4. Debye-Scherrer-Diagramm von N-N'-Bis-(2,4-dinitrophenyl)-hexamethyldiamin

Nr.	2r in mm	Intensität (geschätzt)	ϑ	Å
1	10,1	3	5,05	8,05
2	11,4	7	5,7	7,85
3	15,5	4	7,75	5,70
4	17,4	1	8,7	5,09
5	20,0	4	10,0	4,44
6	22,6	5	11,3	3,93
7	24,8	10	12,4	3,58
8	29,0	1	14,5	3,08
9	33,0	$\frac{1}{2}$	16,5	2,71
10	35,5	2	17,75	2,53
11	39,0	6	18,5	2,43
12	41,0	1	20,5	2,20
13	46,6	2	23,3	1,93
14	54,0	1	27,0	1,70
15	56,2	4	28,1	1,63
16	70,2	3	35,1	1,34
17	83,6	2	41,8	1,16
18	96,0	3	48,0	1,04
19	109,0	2	54,5	0,95

5. Mono-(2,4-dinitrophenyl)-hexamethyldiamin (V) aus O-DNP-phenol und Hexamethyldiamin

1220 mg 2,4-Dinitrodiphenyläther (DNP-Phenol, 4,68 mMol) und 1740 mg Hexamethyldiamin (15 mMol), die in einem Gemisch von 90 ml Alkohol und 30 ml Wasser gelöst waren, wurden zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom ausgefallenen gelben Bis-DNP-hexamethyldiamin abgesaugt, das Filtrat angesäuert und der Alkohol abgedampft. Nach 24 Stunden wurde die Lösung, die von einem Kristallgewebe durchzogen war, zur Beseitigung des entstandenen Phenols ausgeäthert. Nach mehrtägigem Stehen wurde der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit wenig 2n Salzsäure gewaschen und aus dieser umkristallisiert. Die Verbindung färbte sich mit Ninhydrin braun und enthielt Kristallwasser, welches bei 120° abgegeben wurde und sich durch Trocknen im Hochvakuum (24 Std., 50°, Phosphorpentoxyd) entfernen ließ. Fp. 164° C. Ausbeute: 320 mg = 21% d. Th.*)

$C_{12}H_{19}O_4N_4Cl$ (318,76) Ber. C 45,21% H 6,01% Cl 11,12%
Gef. C 45,05% H 6,09% Cl 11,07%

Tabelle 5. Debye-Scherrer-Diagramm von Mono-DNP-hexamethyldiamin

Nr.	2r in mm	Intensität (geschätzt)	ϑ	Å
1	14,9	6	7,45	5,94
2	16,7	2	8,35	5,30
3	19,8	8	9,9	4,48
4	21,0	2	10,5	4,23
5	23,8	5	11,9	3,73
6	25,6	10	12,8	3,47
7	27,0	3	13,5	3,29
8	28,3	6	14,15	3,15
9	30,2	4	15,1	2,95
10	32,1	1	16,05	2,79
11	33,5	2	16,75	2,67
12	34,2	3	17,1	2,62
13	38,5	2	19,25	2,33
14	43,3	3	21,65	2,19
15	45,0	1	22,5	2,01
16	46,8	1	23,4	1,94
17	50,6	2	25,3	1,80
18	57,0	1	28,5	1,61
19	62,5	1	31,25	1,53

*) Die Ausbeute konnte bei der Nacharbeitung im 10fachen Ansatz auf 80% V erhöht werden (W. Lauer, Diplomarbeit, Heidelberg 1954).

6. Mono-(2,4-dinitrophenyl)-hexamethyldiamin (V)

aus ϵ -Aminocapronitril

a) Benzoyl- ϵ -aminocapronitril.

23 g Aminocapronitril wurden in 25 g Pyridin gelöst. Dazu ließ man langsam in der Kälte 30 g Benzoylchlorid zutropfen. Nach fünfstündigem Stehen bei 20° wurden unter starkem Turbinieren 100 ml Wasser zugefügt; dabei fiel Benzoylaminocapronitril in säulenförmigen Kristallen aus. Es wurde aus einer Mischung von 70 ml Alkohol und 30 ml Wasser umkristallisiert. Beim Abkühlen wurde wieder turbiniert. Fp. 77° C.

Ausbeute: 38 g = 85% d. Th.

b) Monobenzoyl-hexamethyldiamin.

3 g Benzoylaminocapronitril wurden in 25 ml Eisessig gelöst und mit 25 ml 2%iger Salzsäure verdünnt. Nach dem Einbringen der Lösung in die Schüttelbirne wurden 0,5 g Platinoxid zugesetzt. Nach spätestens zwei Stunden waren 450 ml Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde in Äthanol gelöst. Nach Zugabe von Äther fielen 2,9 g analysenreines, weißes Monobenzoylhexamethyldiaminhydrochlorid aus. Ausbeute: 83% d. Th. Fp. 164° C.

Diese Verbindung ist in Wasser, Methanol und Äthanol leicht löslich, die freie Base ist unlöslich in Äther. Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Hydrochlorids trübt sich bei pH 7 und die freie Base scheidet sich schleimig ab.

$C_{13}H_{21}ON_2Cl$ (256,5) Ber. C 60,90% H 8,35% N 10,90%

Gef. C 60,65% H 8,47% N 10,91%

c) N-Benzoyl-N'-(2,4-dinitrophenyl)-hexamethyldiamin.

1 g Mono-N-benzoylhexamethyldiaminhydrochlorid wurden in 7,5 ml Wasser gelöst, die Lösung auf pH 7 eingestellt und mit 0,5 g Natriumbicarbonat gepuffert. Die so bereitete Lösung wurde in einem Guß mit einer Lösung von 0,65 g DNFB in 3 ml Äthanol versetzt. In der Kälte schieden sich 1,35 g hellgelbes N-DNP-N'-benzoylhexamethyldiamin ab. Es wurde aus heißem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 74% d. Th. Fp. 98° C.

Die Verbindung löst sich in Methanol, Äthanol und Chloroform, dagegen nicht in Wasser.

$C_{18}H_{22}N_4O_5$ (374) Ber. C 58,20% H 5,90% Gef. C 59,05% H 5,78%.

d) Mono-(2,4-dinitrophenyl)-hexamethyldiamin.

1 g N-Dinitrophenyl-N'-benzoylhexamethyldiamin wurden mit 1 ml Eisessig und 3 ml konz. Salzsäure 24 Stunden bei 140° C im Einschlußrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Benzoesäure abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisierte nach dem Verreiben mit einigen Tropfen Salzsäure. Ausbeute: 0,4 g = 53% d. Th.

Zur Reinigung wurde das Hydrochlorid mit 10 ml 1 n Natronlauge versetzt, wobei sich die freie Base schleimig abschied. Diese wurde mit einer Lösung von 15 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase mit $CaCl_2$ getrocknet und filtriert. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff fiel ein Sirup aus, der nach mehreren Tagen im Eisschrank gelb kristallisierte.

$C_{12}H_{19}O_4N_4Cl$ (318,76) Ber. Cl 11,12% Gef. Cl 12,80%.

7. Papierchromatischer Nachweis von DNP- ϵ -aminocapronitril
neben Bis-DNP-hexamethyldiamin

0,12 ml einer Lösung von 1 mg DNP- ϵ -aminocapronitril in 10 ml Nitrobenzol wurden auf 10 mg Bis-DNP-hexamethyldiamin getropft und mit 0,1 ml Nitrobenzol verdünnt. Im Chromatogramm (i-Butanol-2n-Essigsäure-Glykol) war ϵ -DNP-aminocapronitril an der Lösungsmittelfront als Spur nachweisbar, während das Bis-DNP-hexamethyldiamin nicht wanderte (Konzentrationsverhältnisse 1,2 : 1000).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für eine Sachbeihilfe und der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Überlassung von Polyamiden und Zwischenprodukten.

Bei den Hydrierungen von Nitrilen erfreuten wir uns der Unterstützung durch Herrn H. Trischmann, Max Planck Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.