

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

Von Hans Krässig*)

*Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie
Freiburg i. Brsg.*

430. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen**)

Eingegangen am 20. September 1955

ZUSAMMENFASSUNG:

Bei der Reaktion von N,N'-Disubstitutionsprodukten oder Monochlorhydraten aliphatischer Diamine mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1, entstehen bei Äthylen- bzw. Propylendiamin Derivate des Tetrahydroimidazols bzw. des Hexahydropyrimidins oder diese Heterocyklen resp. deren tautomere, offene Form selbst. Die höheren Homologen reagieren unter Bildung von entsprechend substituierten Methylendiaminen niedrigen Molekulargewichtes oder von Monomethylen-diaminen, von denen sich 3 Moleküle unter Bildung des entsprechenden Hexahydrotriazins absättigen.

Den Reaktionsprodukten der aliphatischen Diamine mit 4 und mehr C-Atomen mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:2 ist die Struktur vernetzter, Hexahydrotriazinringe enthaltender Poly-bismethylendiamine zuzuerkennen. Wie die Poly-oxymethylene ein Modell für lineare Kettenpolymere darstellen, können diese Produkte als Modell für vernetzte Makropolymere angesehen werden.

An den syrupösen Umsetzungsprodukten des Tetramethylendiamins wurde durch Fraktionierungen, Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Überganges in die amorphen, unlöslichen Körper, Endgruppenbestimmungen mit Diphenylketen sowie partielle katalytische Hydrierung und durch Viskositätsmessungen Einblick in die Struktur gewonnen. Die Tatsache, daß auch die niedrigstmolekularen Anteile keine Methylolgruppen enthalten, sprechen für einen Bildungsmechanismus durch Polymerisation. Der festgestellte hohe Absättigungsgrad wird mit dem Vorliegen von Hexahydrotriazinkonfigurationen erklärt.

Die kristallinen Umsetzungsprodukte von Äthyldiamin und Propylendiamin mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:2 sind cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol resp. cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin. Von ersterem existieren Isomere. Eines konnte rein isoliert werden. Bei dem unter partieller Aufspaltung verlaufenden Umsatz mit schwefliger Säure wurden in beiden Fällen N-Methansulfosäuren der in den Molekülen enthaltenen Heterocyklen isoliert und so der Strukturbeweis geführt.

*) Vgl. Habilitationsschrift H. Krässig, Freiburg/Brsg., Juli 1955.

**) 429. Mitteilung, vgl. Naturwiss. Rundschau 9 (1956) 8.

SUMMARY:

At the reaction of N,N' -disubstituted products or monochlorhydrates of aliphatic diamines with formaldehyde in molar ratio 1 : 1 are formed in the case of ethylene- and propylene-diamine derivatives of tetrahydroimidazole and hexahydropyrimidine or the heterocycles and their linear tautomeres respectively. The higher homo-logeous diamines react either to substituted linear methylenediamines of low molecular weight or to the monomethylene-diamines, which form the trimers hexahydrotriazines.

The structure of the reaction products of the higher diamines with formaldehyde in molar ratio 1 : 2 is consequently adjudged to be cross-linked poly-bismethylene-diamines containing hexahydrotriazine rings. As the polyoxymethylene is used as a model for linear chain-polymers, so these products can be regarded as model for cross-linked macromolecular polymers.

An insight into the structure of the syrupy reaction products of tetramethylenediamine is obtained by fractionation, investigation into the dependence of the change into amorphous, insoluble compounds on temperature, end-group determination with diphenylketene, as well as partial catalytic hydrogenation and viscosity measurements. The fact that also the lowest molecular constituent contained no methylol groups, speaks for a mechanism of formation through polymerization. The established high saturation rate is explained by the presence of hexahydrotriazine configurations.

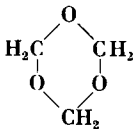
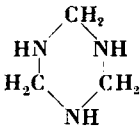
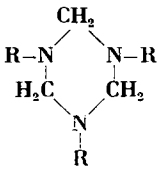
The crystalline reaction products of ethylenediamine and propylenediamine with formaldehyde, in molar ratio 1 : 2, are formulated as cycl.-bismethylene-di-tetrahydroimidazole, and cycl.-tetramethylene-tetra-hexahydropyrimidine, respectively. The former reaction results in the formation of isomers, one of which can be isolated as a pure substance. By partial splitting off with sulphurous acid, from these products can be obtained the N -methylenesulfonic acids of the heterocyclic rings, which are contained in the original molecules. In this way the structure can be determined.

I. ZUR EINFÜHRUNG

Während die Polymerisation von Verbindungen mit doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen in ihrem Ablauf vielfach studiert und die Struktur der entstehenden Polymeren weitgehend bekannt ist, ist über das Verhalten der Azomethinbindung und den Entstehungsmechanismus der von den Azomethinen abzuleitenden Polymeren nur wenig bekannt.

Während bei den Verbindungen mit doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen die Tendenz zur Kettenpolymerisation überwiegt und bei Sauerstoffhomologen, wie z. B. dem Formaldehyd, Kettenpolymerisation und Cyclisierung miteinander konkurrieren, sind die Azomethine des Formaldehyds sehr unbeständige, zur Trimerisierung zu Hexahydrotriazinringen neigende Substanzen. Demgegenüber zeichnen sich die Azomethine höherer, vor allem aromatischer Amine und Aldehyde, z. B. die Schiffchen Basen, durch ihre Beständigkeit aus. Bei Azomethinen wurde Tendenz zur Kettenpolymerisation bislang nicht beobachtet. Interessant

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

	Trimerisierung	Kettenpolymerisation
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	—	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$
$\text{RHC}=\text{CH}_2$	—	$-\text{[}\underset{\text{R}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{]}_n-$
$\text{RHC}=\text{CHR}$	—	nur schwer oder nicht
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$		$-\text{[O-CH}_2\text{]}_n-$
$\text{RCH}=\text{O}$	Bei $\text{R}=\text{CH}_3$ Trimerisierung; sonst nicht beobachtet	bei $\text{R}=\text{CH}_3$ Kettenpolymeri- sation; sonst nicht beobachtet
$\text{HN}=\text{CH}_2$	 Weiterreaktion zum Urotropin	—
$\text{RN}=\text{CH}_2$		—
$\text{RN}=\text{CHR}$	—	—

$\text{R}=\text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 \dots$ usw. C_6H_5 u. a.

ist, wie die obige Tabelle zeigt, die Analogie zwischen symmetrisch disubstituierten Äthylenen und Azomethinen, die beide nicht zur Trimerisierung bzw. Kettenpolymerisation neigen und relativ beständige Verbindungen sind. Über den Bildungsmechanismus der als Trimere der Azomethine aufzufassenden Hexahydrotriazine aus Formaldehyd und aliphatischen Aminen besteht noch keine völlige Klarheit. Diese können durch fortlaufende Kondensation über die entsprechenden Methylolverbindungen oder durch Polymerisation aus den durch spontane Reaktion der Reaktionspartner entstandenen Azomethine gebildet werden.

Im Falle der Kondensationen von Säureamiden oder Säurediamiden ist es unzweifelhaft, daß die Kondensation zu Methylderivaten über die infolge der Nachbarschaft der Carbonylgruppe wesentlich beständigeren Methylole verläuft. Hierzu haben vor allem die in jüngster Zeit veröffentlichten Untersuchungen von H. Staudinger und Mitarbeitern¹⁾ an den technisch wichtigen Primärkondensaten der Umsetzung von Harnstoff resp. Thioharnstoff mit Formaldehyd neue Hinweise geliefert. Die Ergebnisse derselben lassen erkennen, daß im Falle der Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd in saurem Medium stets methylohlaltige Primärkondensate entstehen, aus denen Methylenharnstoffe durch intramolekulare Wasserabspaltung ohne Molekülvergrößerung gebildet werden.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen erweckten die unlöslichen, amorphen Kondensate höherer, aliphatischer Diamine mit Formaldehyd Interesse. Nach Untersuchungen von C. A. Bischoff²⁾ weist z. B. das Kondensat des Pentamethyldiamins mit Formaldehyd die Zusammensetzung eines polymeren N,N'-Bismethylenpentamethyldiamins auf. Es mußte interessant sein aufzuklären, ob diese Reaktionsprodukte durch fortlaufende Polykondensation über die Methylohlverbindungen oder durch Polymerisation des intermediär gebildeten monomeren Bismethylderivates entstehen. Von Interesse waren auch die Struktur und die Molekülgröße.

Die Untersuchungen wurden auf die Reaktionsprodukte von substituiertem und unsubstituiertem Äthylendiamin, Propylendiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Octa- und Dekamethyldiamin ausgedehnt. Aus der Bearbeitung der Reaktionen von homologen Reihen verschiedener Diamine waren Ergebnisse zu erwarten, die einen besseren Einblick in den Reaktionsmechanismus und damit Rückschlüsse auf die Konstitution der schwerer aufzuklärenden, weitgehend unlöslichen Bismethylenpolymeren der höheren Diamine zulassen.

II. ALLGEMEINER TEIL

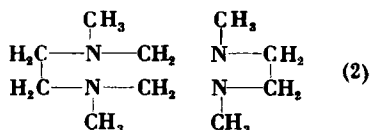
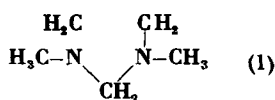
1. Reaktionsprodukte N,N'-disubstituierter aliphatischer Diamine mit Formaldehyd

Die durch Untersuchungen anderer Autoren bekannte Tendenz zur Bildung des Tetrahydroimidazolringes bei Umsetzungen N,N'-disubsti-

¹⁾ H. Staudinger u. K. Wagner, Makromolekulare Chem. **12** (1954) 168; H. Staudinger u. G. Niessen, Makromolekulare Chem. **15** (1955) 75; H. Staudinger, H. Krässig u. G. Welzel, Makromolekulare Chem. **17** (1955) Heft 3; erscheint demnächst.

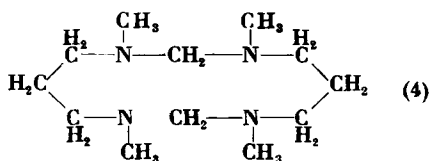
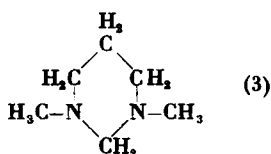
²⁾ C. A. Bischoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **31** (1898) 3248; C. A. Bischoff u. F. Reinfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 35.

tuierter Äthylendiamine³⁾ konnte auch beim Umsatz des N,N'-Dimethyl-äthylendiamins mit Formaldehyd beobachtet werden. Es bildet sich leicht das N,N'-Dimethyl-tetrahydroimidazol (1). Beim Umsatz ohne Lösungsmittelzusatz entsteht neben dieser Verbindung noch deren höher-siedendes, 10gliedriges cyclisches Dimeres, das cycl.-Bismethylen-di-N,N'-dimethyläthylendiamin (2).



Dieses Ergebnis war insofern noch von Bedeutung, als bei dieser Umsetzung nebeneinander sowohl der Tetrahydroimidazolring als auch der dimere 10-Ring entstanden, die beide als Strukturelemente in der schon von Bischoff vorgeschlagenen Formulierung der Konfiguration des Umsetzungsproduktes aus Äthylendiamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 vorkommen (vgl. Formel (11), Seite 84).

Auch das nächsthöhere Homologe, das N,N'-Dimethylpropylendiamin, reagiert unter Ringschluß. Es bildet sich leicht das N,N'-Dimethyl-hexahydropyrimidin (3). Führt man den Umsatz ohne Lösungsmittel durch, so entsteht neben dieser Verbindung auch deren um etwa 100° C höher-siedendes, 12gliedriges cyclisches Dimeres, das cycl.-Bismethylen-di-N,N'-Dimethylpropylendiamin (4).



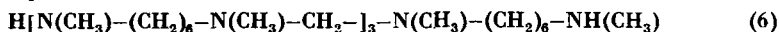
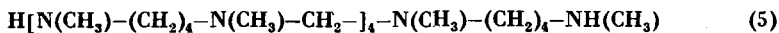
Die leichte Bildung des Hexahydropyrimidinringes ist überdies durch andere Beispiele der Umsetzung N,N'-substituierter Propylendiamine mit Formaldehyd erwiesen⁴⁾.

Ganz anders verlaufen hingegen die Kondensationen mit den N,N'-Dimethylderivaten der höheren Homologen, z. B. des Tetra- und Hexamethylendiamins. Hier entstehen polymereinheitliche Gemische von linearen Methylen-N,N'-tetra- bzw. -hexamethylendiaminen. Interessant

³⁾ J. van Alphen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 54 (1935) 93; G. Lob, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 859; J. Th. L. B. Rameau, Rec. trav. chim. Pays-Bas 57 (1938) 194; C. A. Bischoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 31 (1898) 3255; M. Scholtz u. K. Jaross, Ber. dtsch. chem. Ges. 34 (1901) 1504.

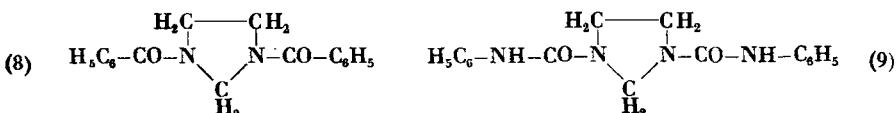
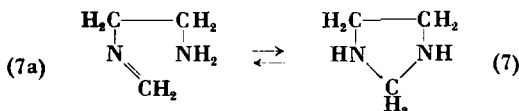
⁴⁾ C. A. Bischoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 31 (1898) 3248; M. Scholtz u. K. Jaross, Ber. dtsch. chem. Ges. 34 (1901) 1504; W. L. C. Veer, Rec. trav. chim. Pays-Bas 57 (1870) 994.

ist vor allem im Zusammenhang mit den Ergebnissen von H. Staudinger und Mitarb.¹⁾, daß wie bei den Reaktionen von Harnstoff und dessen Derivaten mit Formaldehyd, beim Umsatz von N,N'-Dimethyltetra- bzw. hexamethyldiamin, selbst bei guter Abtrennung des Reaktionswassers durch Kondensation in Benzol in der Umlaufdestille über Trockenmittel, nur relativ niedermolekulare Produkte mit mittleren Kondensationsgraden $x = 4$ bzw. 3 entstehen, denen folgende Struktur zukommt:



2. Reaktionsprodukte aus aliphatischen Diaminen und Formaldehyd beim Umsatz im Molverhältnis 1:1

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen beim Umsatz des N,N'-Dimethyläthylendiamins mit Formaldehyd stehen auch die Erfahrungen, die beim Umsatz des Äthylendiaminmonochlorhydrates mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 gemacht wurden. Hier entsteht das nicht sehr stabile Tetrahydroimidazol (7) bzw. dessen offenkettiges Tautomeres (7a). Seine Existenz konnte durch Isolierung eines Dibenzoylderivates (8) und der Diphenylcarbamidoverbindung (9) bewiesen werden.

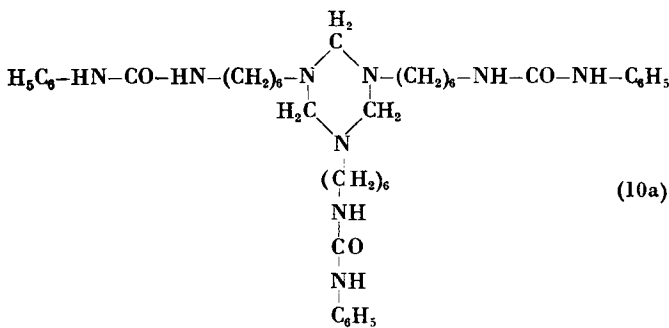
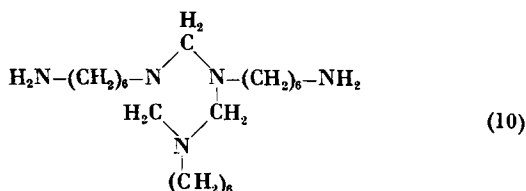


A. W. Titherley und G. E. K. Branch⁵⁾ haben beim Umsatz von Propylendiamin-monochlorhydrat mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 in analoger Weise das Hexahydropyrimidin bzw. dessen Tautomeres, das N-Methylenpropylendiamin isoliert und ersteres durch sein Dibenzoylderivat identifiziert.

Beim Umsatz von Hexamethyldiamin-monochlorhydrat mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 entsteht hingegen eine viskose Flüssigkeit, die selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar ist. Die Zusammensetzung entspricht der des Monomethylen-hexamethyldiamins.

⁵⁾ A. W. Titherley u. G. E. K. Branch, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 2466; J. chem. Soc. (London) **1913**, 334.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen weisen auf das Vorliegen des 1,3,5-Trihexylamino-hexahydrotriazins (10) hin. Durch Umsatz mit Phenylisocyanat wurde der Hexahydrotriazin-1,3,5-trihexylphenylharnstoff (10a) isoliert.



Das Hexamethyldiamin-monochlorhydrat*) reagiert also analog den einwertigen primären Aminen. Diese Beobachtung ist für die Struktur der unlöslichen Polymeren aus höherhomologen aliphatischen Diaminen und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 2 von Bedeutung (vgl. Seite 94/95).

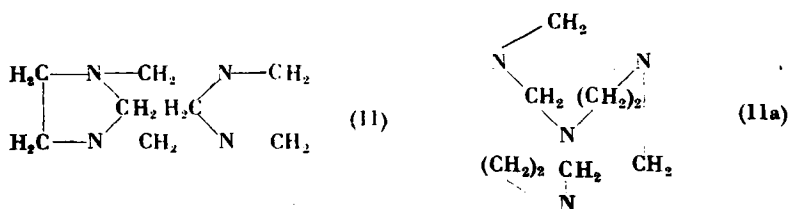
3. Reaktionsprodukte aus aliphatischen Diaminen und Formaldehyd beim Umsatz im Molverhältnis 1:2

a) cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol**)

Das kristalline, aus Äthylendiamin und Formaldehyd entstehende Reaktionsprodukt hat, in Benzol kryoskopisch gemessen, das zweifache Molekulargewicht des Bismethylderivates und C. A. Bischoff²⁾ schlug auf Grund der Reaktionsweise des N,N'-Diphenyl-äthylendiamins mit Formaldehyd unter Bildung des N,N'-Diphenyl-tetrahydroimidazols, die unten aufgezeichnete Struktur (11) vor.

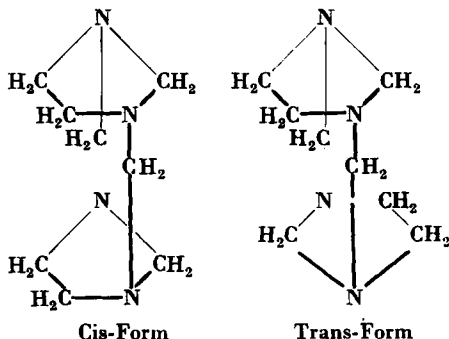
*) Entsprechende Untersuchungen mit Tetramethyldiamin-monochlorhydrat sind im Gange.

**) Zusammen mit G. Greber, vgl. Diplomarbeit, Freiburg 1952.



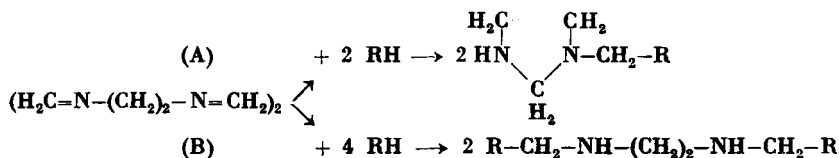
Die von ihm in Anlehnung an die Bezeichnung „Hexamethylentetramin“ gewählte Benennung als „Diäthylen-tetramethylentetramin“ erscheint insofern wenig glücklich, als sie dazu verführt, eine urotropinähnliche Konfiguration (11a) dahinter zu vermuten. Die weiter unten zu diskutierenden Umsetzungen haben eine eindeutige Entscheidung zugunsten der von Bischoff vorgeschlagenen Formulierung (11) gebracht und es wird daher als zweckmäßig angeregt, für diesen Körper die Bezeichnung „cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol“ zu verwenden.

Auffallend bei den Versuchsangaben von C. A. Bischoff war noch das relativ große Schmelzintervall von 180–196° C für die von ihm isolierte Verbindung. Es gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol die Bischoffsche Base in ein bei 214–217° C relativ scharf schmelzendes Produkt und einen nicht weiter trennbaren, immer noch über ein Intervall von 10°, bei 175–185° C, schmelzenden Anteil zu zerlegen. Zwischen beiden wurden beim Lagern, Sublimieren und Aufschmelzen Übergänge beobachtet, die ohne Änderung der Zusammensetzung und des Molekulargewichtes vor sich gehen. Die Frage, wieviele verschiedene Isomeren obiger Struktur vorliegen, konnte nicht einwandfrei entschieden werden, da es nicht gelang, aus dem tieferschmelzenden Anteil weitere Produkte mit kleinem Schmelzintervall zu isolieren. Da durch die intramolekularen Verbrückungen die Tendenz der Stickstoffvalenzen zum Durchschwingen aufgehoben ist, liegt z. B. eine geometrische Cis-trans-Isomerie der beiden Tetrahydroimidazolringe, wie sie durch die beiden folgenden Formelschemata veranschaulicht wird, im Bereich des Möglichen.



Neben diesem kristallinen Reaktionsprodukt wird noch in kleinen Mengen ein unlöslicher, amorpher Körper gleicher Zusammensetzung beobachtet. Er bildet sich beim Stehenlassen oder in Lösung, besonders rasch in Dimethylformamid. Dieses flockige Produkt hat eine große Ähnlichkeit mit den polymeren Bismethylenverbindungen der höheren, homologen Diamine. Es ist wie jene unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Seine Struktur ist demnach vielleicht derjenigen der genannten Polymeren gleich (vgl. Formel (35), Seite 102).

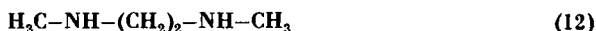
Die bei den Umsetzungen von N,N'-Dimethyl-äthylendiamin und Äthylendiamin-monochlorhydrat erhaltenen Ergebnisse (vgl. Formeln (1), (2), (7), (8) und (9)) dürfen als Hinweise für die Richtigkeit der Struktur (11) gewertet werden. Beweise leiten sich aus den am cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol selbst durchgeführten Reaktionen ab. Die verschiedenartige Bindung der Methylengruppen, von denen ein Teil den Tetrahydroimidazolringen angehört, während die übrigen, in dem größeren Ringsystem liegend, erstere untereinander verknüpfen, ließ erwarten, daß die eine oder andere Reaktion unter Erhaltung der Tetrahydroimidazolringe zu N-Methylderivaten derselben führt (A). Die übrigen Reaktionen müßten auch hier, wie später für die Poly-bismethylenverbindungen der höheren, homologen Diamine allgemein gezeigt werden wird, unter Aufspaltung bis zum monomeren Bismethylen-diamin dessen Derivate ergeben (B). Das folgende Formelschema gibt diese beiden Reaktionsarten schematisch wieder:



Zu den Umsetzungen, die am cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol unter Aufspaltung bis zum monomeren Bismethylen-äthylendiamin verlaufen und dessen Existenz als Grundkörper der Verbindung erkennen lassen, gehören die Reduktion⁶⁾ zum N,N'-Dimethyl-äthyl-

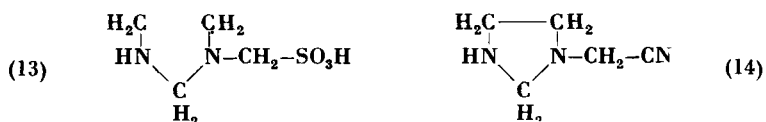
⁶⁾ Reduktion Schiffischer Basen: vgl. O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **241** (1887) 330; H. Franzen, J. prakt. Chem. (2) **72** (1905) 218; O. Diels u. R. Rhodius, Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909) 1074; P. Knudsen, DRP. 143197, vgl. C. **1903** II, 271; K. Brand, Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909) 3461; P. Knudsen, DRP. 143197, vgl. C. **1903** II, 271; Hoechst-Farbwerke, DRP. 148054, vgl. C. **1902** II, 315; W. v. Miller u. J. Plöchl, Ber. dtsh. chem. Ges. **25** (1892) 2021 u. 2028; C. Goldschmidt, Chem.-Ztg. **28** (1904) 1229.

diamin (12) und die Bildung eines Reaktionsproduktes*) beim Lösen in Phenol.



Zu den Umsetzungen, die unter Erhaltung der Tetrahydroimidazol-ringe der Struktur (11) verlaufen, gehören der Umsatz mit schwefliger Säure⁷⁾ und wahrscheinlich auch die Bildung eines Pikrates in Abwesenheit von Wasser. Dabei entstehen Derivate des N-Methylen-tetrahydroimidazolrestes.

Bei der Umsetzung mit schwefliger Säure bildet sich leicht und in guter Ausbeute die Tetrahydroimidazol-N-methansulfosäure (13).



Aus dieser wird durch Neutralisation mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz erhalten, das mit Kaliumcyanid⁸⁾ unter Bildung des unbeständigen und nicht verseifbaren Tetrahydroimidazol-N-essigsäurenitrils (14) reagiert. An diesem konnte durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung die Aufspaltung des ursprünglich dimeren Produktes in das Monomere bzw. dessen Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

In Anlehnung an diese Erfahrungen darf auch dem Pikrat, das in wasserfreiem, alkoholischem Medium entsteht und je Mol der ursprünglichen Verbindung zwei Moleküle Pikrinsäure addiert enthält, die Struktur eines N-Methylen-tetrahydroimidazolderivates gegeben werden (vgl. Seite 111).

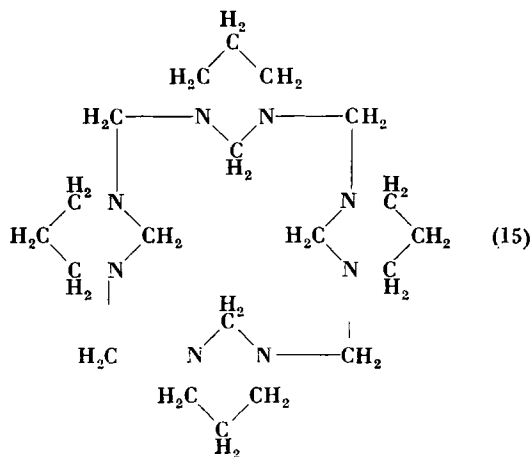
*) Für die Struktur dieses Reaktionsproduktes kann keine Entscheidung zwischen salzartiger Anlagerung, dem Bis-(2-oxybenzyl)-derivat resp. dem Bis-methylol-phenyläther getroffen werden. Nach Arbeiten der Hoechst Farbwerke, DRP. 109498, ref. C. 1900 II, 457 u. von C. A. Bischoff u. E. Fröhlich, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3967 über Umsetzungsprodukte aus Anhydroformaldehydanilin und Methylendianilin mit Phenol kommt dem Bis-(2-oxybenzyl)-derivat größere Wahrscheinlichkeit zu. Die Produkte sind überdies gegenüber wäßrigem Alkali relativ stabil.

⁷⁾ Bildung des phenyl-iminomethansulfosauren Natriums aus Anhydroformaldehydanilin und Natriumsulfit; vgl. Badische Anilin- & Sodafabrik, DRP. 132621, C. 1902 II, 315.

⁸⁾ Vgl. ähnliche Umsetzungen bei: J. v. Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 3937; E. Knoevenagel u. E. Mercklin, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 4092; A. Klages u. S. Margolinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 4189; L. Henry u. A. Dewael, Bull. Acad. roy. Belg. Lique **1904**, 741; Farbenfabriken Bayer, DRP. 272290, vgl. C. 1914 I, 1471; N. Schlesinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 1489, **44** (1911) 1136; H. Zahn, H. Wilhelm u. A. Räuschle, Liebigs Ann. Chem. **579** (1953) 1, 14.

b) *cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin*

Bei der Umsetzung von Propylendiamin mit Formaldehyd erhielten C. A. Bischoff und F. Reinfeld²⁾ klare, zwischen 200–300° C siedende Flüssigkeiten unbestimmten Molekulargewichtes. Die Zusammensetzung derselben stimmte nicht mit dem erwarteten Bismethylenpropylendiamin überein. Diese Befunde konnten nicht bestätigt werden. Es gelang, durch Umsatz von Propylendiamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 2 in Dimethylformamid, relativ einfach und in guter Ausbeute ein kristallines Reaktionsprodukt zu isolieren, dessen Zusammensetzung der Erwartung entsprach. Nach Umkristallisieren aus Benzol wurde in ca. 80 % Ausbeute ein bei 165–68° C schmelzender Körper gewonnen. Dem kryoskopisch in Naphthalin und Urethan ermittelten Molekulargewicht nach handelt es sich bei diesem um ein Tetrameres des Bismethylenpropylendiamins. Die später noch zu schildernden Umsetzungen veranlassen dazu, für dieses Reaktionsprodukt die Struktur eines „cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidins“ (15) vorzuschlagen.



Nach Studien anhand von Kalottenmodellen ist die bevorzugte Bildung des tetrameren Bismethylen-propylendiamins leicht zu verstehen. Die im Sechsring des Hexahydropyrimidins festgelegten Valenzwinkel der Stickstoffatome und die größere Raumbeanspruchung der Trimethylenkette lassen die Bildung eines Dimeren nicht zu.

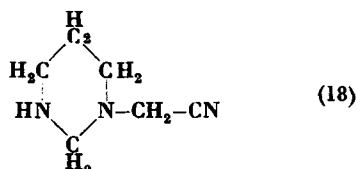
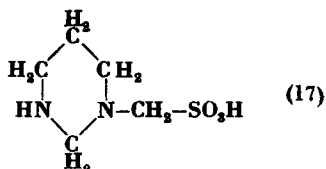
Für die Struktur spricht auch die Beobachtung der Bildung von Hexahydropyrimidinringen beim Umsatz von N,N'-Dimethylpropylendiamin und von Propylendiamin-monochlorhydrat mit Formaldehyd (vgl. Seite 81 u. 82). Es wurde nun versucht, durch Umsetzungen Beweise für diese

Struktur zu erhalten. Zu den Umsetzungen, die auch hier unter Aufspaltung bis zum monomeren Bismethyldiamin verlaufen und dessen Existenz als Grundkörper erkennen lassen, gehören die Reduktion zum N,N'-Bismethylen-propyldiamin (16) und die Bildung eines Reaktionsproduktes beim Lösen in Phenol (vgl. Bemerkung Seite 86).



Zu den Umsetzungen, die unter Erhaltung der Hexahydropyrimidinringe der vorgeschlagenen Formulierung (15) verlaufen, sind der Umsatz mit schwefliger Säure und wahrscheinlich auch die Pikratbildung bei Abwesenheit von Wasser zu zählen.

Bei der Umsetzung mit schwefliger Säure, die hier in alkoholischer Lösung vorgenommen werden kann, bildet sich leicht und in guter Ausbeute die Hexahydropyrimidin-N-methansulfonsäure (17):



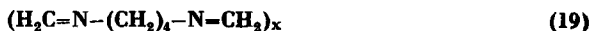
Durch Neutralisation mit alkoholischer Kalilauge wird deren Kaliumsalz erhalten, das mit Kaliumcyanid umgesetzt, das sehr unbeständige und bislang nicht verseifbare Hexahydropyrimidin-N-essigsäurenitril (18) ergab. An diesem konnte durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung die Aufspaltung des ursprünglichen Tetrameren in das Monomere bzw. dessen Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

In Analogie zu dieser Erfahrung darf auch für das in wasserfreiem alkoholischen Medium erhaltene Pikrat, bei dem pro Mol cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin vier Mole Pikrinsäure reagiert haben, Aufspaltung bis zum N-Methylen-hexahydropyrimidin und Bildung eines Derivates desselben angenommen werden (vgl. Seite 114).

c) Poly-bismethylen-tetramethyldiamin

Beim Umsatz von Tetramethyldiamin mit Formaldehyd hatten C. A. Bischoff und F. Reinfeld²⁾ nur hochsiedende, ölige Reaktionsprodukte erhalten, deren Zusammensetzung nicht völlig der Erwartung entsprach. Es war möglich zu zeigen, daß bei der Reaktion dieser beiden

Komponenten in Wasser bei etwas erhöhter Temperatur in guter Ausbeute ebenfalls ein amorphes, völlig unlösliches Polymeres entsteht, das in seinen Eigenschaften den Reaktionsprodukten der höheren Diamine (vgl. Seite 99) entspricht. Führt man die Umsetzung jedoch in organischen Lösungsmitteln unter Kühlung und langsamem Zusatz des Formaldehyds aus, so werden neben nur geringen Anteilen des amorphen Polymeren viskose Produkte erhalten. Auch diese haben die Zusammensetzung polymerer Bismethylenverbindungen.



Diese viskosen Polymeren gehen, beim Versuch sie entsprechend den Angaben von C. A. Bischoff und F. Reinfeld²⁾ im Hochvakuum zu destillieren, bei Temperaturen oberhalb 120° C in das amorphe Polymere über. Da sie in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind und daher Molekulargewichtsbestimmungen und Umsetzungen durchgeführt werden können, sind sie für Untersuchungen über den Übergang in die amorphen Polymeren, Endgruppenbestimmungen u. ä. geeignet. Aus solchen Untersuchungen können Einblicke in den Mechanismus der Bildung und die Konstitution der letzteren gewonnen werden.

α) Die Zusammensetzung verschiedener hochpolymerer Poly-bismethylen-tetramethyldiamine

Bei der Untersuchung verschieden hochpolymerer, viskoser Poly-bismethylen-tetramethyldiamine erscheint die Tatsache beachtenswert, daß selbst die niedrigstmolekularen Produkte mit Molekulargewichten von ca. 400–600, ebenso wie die höherpolymeren, unlöslichen Körper, alle die Zusammensetzung des N,N'-Bismethylen-tetramethyldiamins aufweisen.

Gleiches ergab sich auch bei den durch Fraktionierung von verschiedenen viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen aus völlig wasserfreien Methanol-Äthergemischen (1:2) mit hochsiedendem Petroläther in Form der Zweiphasenfraktionierung erhaltenen verschieden hochmolekularen Anteilen.

Diese Untersuchungen an unfractionierten und fraktionierten viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen zeigen, daß es sich um Gemische von Polymerhomologen handelt, wie sie bei Polymerisations- und Polykondensationsprozessen allgemein entstehen. Die Beobachtung, daß alle diese Produkte keinen Sauerstoffgehalt besitzen, schließt einen Mechanismus fortlaufender Polykondensation über Methylolkörper aus. Zumindest bei den niedermolekularen, viskosen Pro-

dukten bis zu Molekulargewichten von etwa 3200 müßte mit über 0,5 % Anteil analytisch nachweisbarer Sauerstoff zu finden sein.

Tabelle 1. Fraktionierung eines niedermolekularen, viskosen Poly-bismethylen-tetramethylen-diamins und die Zusammensetzung der Fraktionen (nach 15 h Behandlung bei 120° C)

Produkt	Menge g	% C	% H	% N	Molgewicht kryosk. in Benzol
Ausgangsprodukt ..	17,5	64,10	10,59	25,16	1600
1. Fraktion*)	1,8	64,17	10,80	25,05	—
2. Fraktion	1,7	—	—	—	(5700)
3. Fraktion	1,9	64,11	10,69	25,16	2600
4. Fraktion	2,6	—	—	—	1700
5. Fraktion	2,6	64,12	10,76	25,20	1400
6. Fraktion	1,8	—	—	—	850
7. Fraktion**)	4,7	63,95	10,49	24,98	355
ber. $(C_6H_{12}N_2)_x$		64,20	10,78	25,02	

*) 1. Fraktion war der Anteil des Produktes, der nicht löslich war.

**) Das Restprodukt (7. Fraktion) wurde durch Einengen im Vakuum isoliert; es war durch Fraktionierung nicht weiter zerlegbar.

β) Der Übergang in die höherpolymeren, amorphen Produkte.

Zu der gleichen Schlußfolgerung führte das Studium des Überganges der niedermolekularen, viskosen Poly-bismethylen-tetramethylen-diamine in die höhermolekularen, amorphen und unlöslichen Produkte.

Dieser Übergang ist in seiner Geschwindigkeit stark temperaturabhängig, wie die folgende Abbildung 1 zeigt:

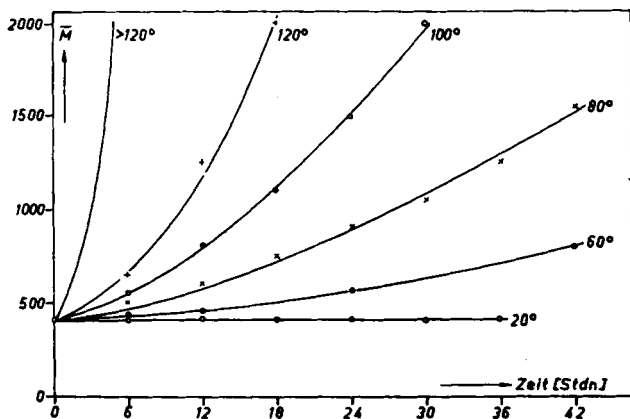


Abb. 1. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Überganges der niedermolekularen, viskosen Poly-bismethylen-tetramethylen-diamine in höhermolekulare Produkte

Die so erhaltenen Produkte sind in bezug auf ihre Molekülgröße keine einheitlichen Substanzen, wie die bereits diskutierten Fraktionierungen gezeigt haben. Die in obiger Darstellung als Maß der Geschwindigkeit des Überganges angegebenen Molekulargewichte sind in jedem Falle Durchschnittswerte.

Bei näherer Untersuchung des Überganges zeigte es sich, daß aus gleichkonzentrierten Lösungen der Reaktionsansätze, die bei gleichen Temperaturen verschieden langer Hitzebehandlung unterworfen worden waren, durch gleiche Mengen zugesetzten Petroläthers höherpolymere Anteile in mit zunehmender Behandlungsdauer wachsenden Mengen gefällt werden können. Die durchschnittlichen Molekulargewichte dieser Anteile sind unabhängig von der Behandlungsdauer etwa gleich groß. Lediglich der Grad des Umsatzes ist bei längerer Dauer der Hitzebehandlung größer. Höhere Behandlungstemperaturen bedingen in gleicher Zeit einen höheren Umsatz: die entstandenen, mit Petroläther ausfällbaren Produkte sind jedoch hier von niedrigerem Molekulargewicht, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 2. Umsatz und Molekulargewicht der bei verschiedener Temperatur und verschiedener Dauer entstehenden höherpolymeren Poly-bismethylen-tetramethylendiamine

Behandlungs- temperatur	Behandlungsdauer h	Menge des fällbaren Anteils	Molekulargewicht des fällbaren Anteils
80°	6	12%	3300
	15	18%	3000
120°	6	27%	2300
	15	65%	2050

Derartige Beobachtungen werden in der Regel nur bei Hochpolymeren gemacht, die sich auf Grund eines Polymerisationsmechanismus bilden.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die viskosen Primärprodukte aus dem durch spontane Kondensation intermediär gebildeten, monomeren Bismethylen-tetramethylendiamin nach einem Polymerisationsmechanismus entstehen. Der Übergang in die amorphen Polymeren wird durch die weitere Absättigung noch vorhandener, reaktionsfähiger Azomethinbindungen und durch die Labilität der in den Poly-bismethylenen vorhandenen Hexahydrotriazinringen bedingt (vgl. hierzu Seite 94/95 u. 101/102). Die Diamine verhalten sich demnach bei ihrer Reaktion mit Formaldehyd anders als z. B. der Harnstoff oder Thioharnstoff für die nach neueren Untersuchungen von H. Staudinger und K. Wagner¹⁾ der Kondensationsmechanismus durch die Isolierung von Methylolverbindungen der Methylenharnstoffe resp. -thioharnstoffe bewiesen ist.

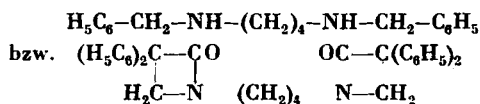
γ) Versuche zum Nachweis des monomeren N,N'-Bismethylen-tetramethylendiamins bzw. freier Azomethingruppen

Schiffsche Basen addieren Organomagnesiumverbindungen an der Azomethingruppe. Die Zersetzung der Anlagerungsverbindungen mit Wasser führt zu sekundären Aminen⁹⁾. Auch Verbindungen mit zwei Azomethingruppen zeigen diese Reaktion¹⁰⁾. Außerdem reagieren Schiffsche Basen mit Diphenylketen unter Bildung von β-Lactamen¹¹⁾. Die letztere Reaktion wurde auf das Bisbenzyliden-hexamethylendiamin als bifunktionelles Azomethin mit Erfolg angewandt und an dem erhaltenen Bis-β-lactam auch die hydrolytische Zersetzung unter Bildung von Diphenylessigsäure studiert (vgl. Seite 129).

Diese beiden Reaktionen schienen, zusammen mit der beobachteten partiellen katalytischen Hydrierung in Benzol, geeignet, an den löslichen, viskosen, niedermolekularen Poly-bismethylen-tetramethylendiaminen, Untersuchungen über die Frage der Existenz des monomeren N,N'-Bismethylen-tetramethylendiamins bzw. das Vorliegen freier Azomethingruppierungen in den Polymeren durchzuführen.

Zur Anreicherung von evtl. vorliegendem monomerem N,N'-Bismethylen-tetramethylendiamin wurden für diese Untersuchungen zunächst die niedrigst-molekularen Anteile durch Fraktionierung aus den syrupösen Polymeren abgetrennt. Diese wurden den genannten Reaktionen unterworfen.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsansätze von solchen niedrigmolekularen Poly-bismethylen-tetramethylendiaminen mit Phenylmagnesiumbromid und mit Diphenylketen konnten jedoch in keinem Falle die beim Vorliegen von monomerem N,N'-Bismethylen-tetramethylendiamin zu erwartenden Verbindungen:



nachgewiesen werden.

Mit Diphenylketen tritt jedoch ein Umsatz ein. Die analytische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und das Molekulargewicht desselben ließen erkennen, daß pro Molekül Poly-bismethylen-tetramethylen-

⁹⁾ M. Busch u. L. Lefhelm, J. prakt. Chem. (2) 77 (1907) 20; M. Busch, Ber. dtsh. chem. Ges. 37 (1904) 2691; M. Busch u. A. Rink, Ber. dtsh. chem. Ges. 38 (1905) 1761; G. Anselmio, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1907) 3465; P. Grammaticakis, Compt. rend. 207 (1938) 1224.

¹⁰⁾ J. van Alphen u. J. L. Robert, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 (1935) 360.

¹¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1907) 1145; Liebigs Ann. Chem. 356 (1907) 61.

ndiamin etwa 1 Molekül Diphenylketen reagiert hat. Die Untersuchung der Fraktionen eines in 8 Anteile zerlegten Ketenumsetzungsproduktes bestätigte dieses Ergebnis.

Durch Zersetzung einiger dieser Fraktionen mit 2 n HCl, Eindampfen des Hydrolysenansatzes und Ausziehen des Rückstandes mit Äther wurde die in diesen gebundene Diphenylessigsäure isoliert und gravimetrisch und durch Titration bestimmt. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle 3 niedergelegt. Auch hier bestätigte sich, daß pro Mol des Polybismethylen-tetramethylen-diamins ein Mol Keten reagiert hat.

Tabelle 3. Bestimmung und Identifizierung von Diphenylessigsäure in den Hydrolysaten verschiedener Diphenylketen-poly-bismethylen-tetramethylen-diamin-Additionsprodukte

Molekulargewicht	Einwaage g	Ausw. äth.-lösl. Pr. *) g	Mol Keten in Mol Addit.-Pr.
1225	1,225	0,190	0,89
730	0,710	0,185	0,90
650	0,650	0,195	0,91

*) Die Rückstände der ätherischen Extrakte zeigten den Schmelzpunkt der Diphenylessigsäure (147,5 bis 149,0° C). Titrationen mit Bariumhydroxydlösung ergaben Äquivalentgewichte von 205, 208, 213 (ber. = 212).

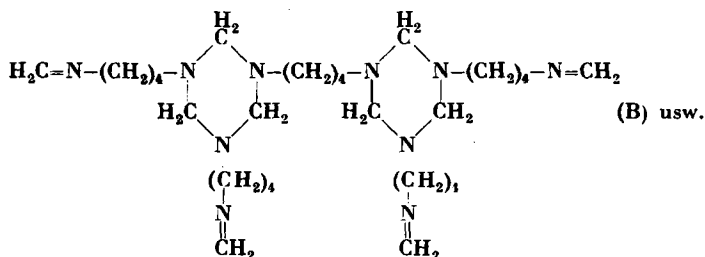
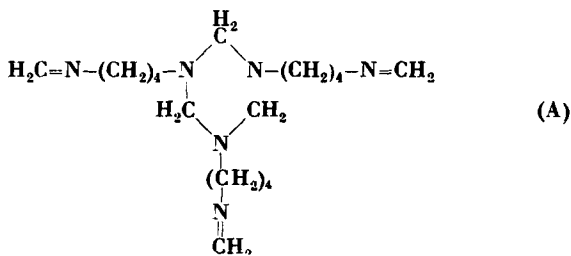
Ein analoges Ergebnis erbrachten die Versuche der partiellen katalytischen Hydrierung verschieden hochmolekularer, syrupöser Polybismethylen-tetramethylen-diamine in Lösungen in Benzol. Die Wasserstoffaufnahme entsprach dem Vorliegen einer reaktionsfähigen Azomethingruppierung pro Molekül des Polymeren.

Tabelle 4. Auswertung der katalytischen Hydrierungen verschieden hochmolekularer Polybismethylen-tetramethylen-diamine in Benzol

Molekulargewicht vor Hydrierung	1 Mol H ₂ werden aufgenommen von x g Substanz	Molekulargewicht nach Hydrierung	hydrierbare Gruppen pro Mol
445	434	450	1,03
540	558	550	0,97
735	750	730	0,98
930	984	940	0,95
1150	1240	1130	0,93

Bei der Untersuchung der Umsetzung von Hexamethylen-diamin-monochlorhydrat hatte sich gezeigt, daß sich das hypothetische Mono-

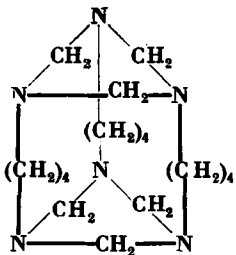
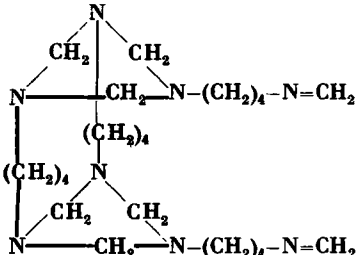
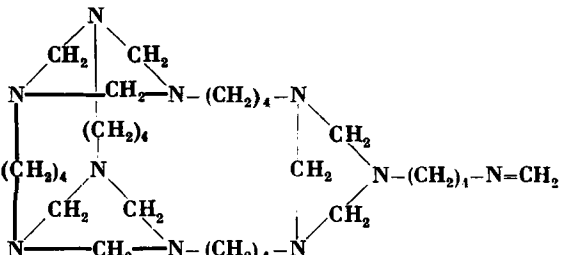
methylen-hexamethylendiamin zum 1,3,5-Trihexylamino-hexahydrotriazin (vgl. Formel (10)) absättigt*). Es darf aus diesem Grunde angenommen werden, daß sich drei Moleküle des nicht existenten monomeren Bismethylen-tetramethylendiamin zunächst unter Bildung des 1,3,5-Tributyl-monomethylenamino-hexahydrotriazin (A) absättigen. Dieses reagiert mit weiteren Molekülen des monomeren Bismethylens unter Bildung weiterer Hexahydrotriazinkonfigurationen zu höheren Polymerhomologen (B).



Bei dieser Bildungsweise und Konstitution der polymeren Bismethylenverbindungen müßten Produkte entstehen, die mit steigender Molekülgröße eine abnehmende Zahl freier Azomethingruppen enthalten. Die Bestimmung der freien Azomethingruppierungen in polymeren Bismethylen-tetramethylendiaminen durch Anlagerung von Diphenylketen und selektive katalytische Hydrierung hat jedoch ergeben, daß unabhängig von der Molekülgröße im Mittel pro Molekül nur eine freie Azomethingruppe vorliegt. Zur Erklärung dieser Ergebnisse muß man annehmen, daß die Moleküle einer weitergehenden Absättigung unterliegen als dies die obigen Formelschematas veranschaulichen. Diese intramolekulare Absättigung führt zu Produkten, deren niedrigstmolekulare Glieder wie folgt formuliert werden können.**)

*) Entsprechende Untersuchungen an Tetramethylendiamin-monochlorhydrat sind im Gange.

**) Ähnliche Struktur wie dem ersten Glied dieser Reihe ist auch dem Produkt aus Hexamethylendiamin und Acetaldehyd (vgl. Seite 128) zu geben, dem nach seinem Molekulargewicht trimere Struktur zukommt.

$(\text{H}_2\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}=\text{CH}_2)_n$	n	End- grup- pen	Mol.- gew.
	3	0	336
	4	2	448
	5	1	560

Die Verbindungen mit $n = 3$ oder Mehrfachem von 3 weisen nach dieser Anschauung keine ungesättigten Endgruppen auf, für die dazwischenliegenden Glieder ergeben sich eine oder höchstens 2 Azomethinendgruppen. Hierdurch erklärt sich der im Mittel gefundene Wert von einer freien Endgruppe für die viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine, die Gemische von Polymeren dieser Art darstellen. Diese Folgerungen führen zu der in Formel (35) auf Seite 102 niedergelegten Anschauung über die Struktur der amorphen, festen Poly-bismethylenverbindungen der höheren aliphatischen Diamine. Das trimere Bismethylen-tetramethyldiamin (1. Formel in obiger Zusammenstellung) müßte auf Grund seiner symmetrischen Konfiguration ein gut kristallisierender Körper sein. Versuche zu seiner Darstellung sind noch im Gange.

8) Über das Viskositätsverhalten

Einen Hinweis auf die Form der Moleküle in Lösung erhält man aus Untersuchungen über die Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Konzentration. Bei Stoffen, deren Teilchen resp. Moleküle in Lösung eine gegenüber den Dickenabmessungen sehr große Länge aufweisen, zeigt sich mit wachsender Moleküllänge zunehmendes Ansteigen der Viskositätszahl $Z\eta$ mit der Konzentration.

Entsprechende Untersuchungen der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration an Lösungen des Poly-bismethylen-tetramethyldiamins in Benzol ergaben, daß die Viskositätszahl mit steigender Konzentration zunimmt. Die Zunahme wurde umso größer gefunden, je größer das Molekulargewicht des gelösten Poly-bismethylen-tetramethyldiamins war (vgl. Seite 119).

Untersuchungen an verschiedenen hochmolekularen viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen in Benzol ergaben, daß Viskositätszahl und Molekulargewicht hier nicht in dem Zusammenhang stehen, wie ihn das Staudingersche Viskositätsgesetz¹²⁾ für gestreckte, linear-makromolekulare Stoffe angibt. Im vorliegenden Falle stehen die beiden Größen im Zusammenhang einer Exponentialfunktion entsprechend der von W. Kuhn¹³⁾ aufgestellten Gleichung. Bei der Auftragung im doppelt logarithmischen Maßstabe ergibt sich, wie es die Logarithmierung dieser Gleichung erfordert, eine Gerade:

$$Z\eta = K \cdot \bar{M}^a$$

$$\log Z\eta = \log K + a \cdot \log \bar{M}$$

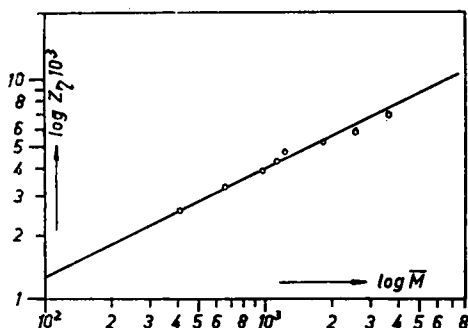


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Viskositätszahl $Z\eta$ und kryoskopischermitteltem Molekulargewicht von löslichen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen in doppelt logarithmischer Auftragung

¹²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 222; Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 391; Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 267. H. Staudinger, Die hochmol. org. Verb., Springer, Berlin 1932, S. 56. H. Staudinger, Org. Kolloidchemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1950, S. 221.

¹³⁾ W. Kuhn, Z. angew. Chem. **49** (1936) 858.

Die Steigung dieser Geraden stellt ein Maß für den Exponenten a , der Ordinatenabschnitt für den Logarithmus von K dar. Die Neigung ergibt einen Exponenten von 0,5. Legt man diesen Exponenten zugrunde, so errechnet sich aus den Viskositätsmessungen für die Konstante K im Mittel der Wert $1,2 \cdot 10^{-4}$ (vgl. Seite 120). Zum gleichen Wert kommt man aus dem Ordinatenabschnitt obiger Darstellung.

Demnach gilt für die Poly-bismethylen-tetramethyldiamine in Benzol die Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung:

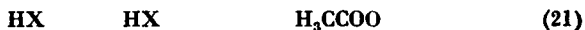
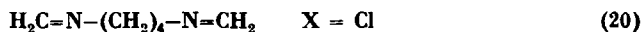
$$Z\eta = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0,5}$$

Diese Beobachtungen besagen, daß die Poly-bismethylen-tetramethyldiaminmoleküle in Lösung die Gestalt eines nicht durchspülten Knäuels besitzen. Diese Molekülform ist bedingt durch die vernetzte Struktur. Die Vernetzung erlaubt es jedoch, daß sich die Moleküle unter dem Einfluß der Scherkräfte zu mehr länglichen Aggregaten deformieren, was die beobachtete Abhängigkeit der Viskositätszahl $Z\eta$ von der Konzentration erklärt. Diese Folgerungen stehen in Übereinstimmung mit der in Formelschema (35) gegebenen Vorstellung von der Struktur der Poly-bismethylen-tetramethyldiamine als dreifach-dimensional vernetzte Polymere. Sie können als übersichtlich gebaute Modellsubstanzen auch für höhermolekulare, vernetzte Polymere angesehen werden. Durch Versuche an schwach vernetzten Polystyrolen ist bereits bekannt, daß die Vernetzung zu einer Verringerung des Exponenten a in Richtung auf $a = 0,5$ führt¹⁴⁾. Für den ideal dreidimensional vernetzten Körper nimmt a den Wert 0,5 an, was im Falle der Poly-bismethylen-tetramethyldiamine erfüllt ist.

e) Chemische Umsetzungen

Bei chemischen Umsetzungen reagieren die viskosen und festen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine wegen der Gleichheit der Bindungen aller Methylengruppen nur unter Aufspaltung zur monomeren Bismethylenverbindung.

Es ist möglich, von ihnen die Salze des monomeren Bismethylen-tetramethyldiamins mit Salz- bzw. Essigsäure darzustellen¹⁵⁾, die als viskose Körper anfallen.

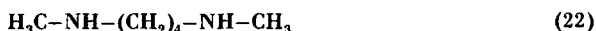


¹⁴⁾ B. L. Johnson u. R. D. Wolfangel, Ind. Engng. Chem. **44** (1952) 752.

¹⁵⁾ Darstellung des Chlorhydrats des Benzyliden-anilins; vgl. O. Dimroth u. R. Zoepfritz, Ber. deutsch. chem. Ges. **35** (1902) 988.

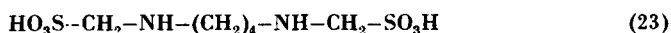
Diese erwiesen sich als labiler als die entsprechenden Verbindungen des Bismethylen-hexamethylen-diamins. Durch Wasser oder einfaches Stehen an der Luft werden sie zu den entsprechenden Salzen des Tetramethylen-diamins hydrolysiert.

Bei der Reduktion von in der Kälte bereiteten Lösungen in konzentrierter Salzsäure oder Eisessig mit Zinkstaub bildet sich in ca. 65 %iger Ausbeute das N,N'-Dimethyl-tetramethylen-diamin.



Kryoskopische Messungen an viskosen und festen Poly-bismethylen-tetramethylen-diaminen ergaben im Falle des Phenols Aufspaltung zum Monomeren oder Reaktionsprodukte desselben mit Phenol. Der guten Löslichkeit in den Alkoholen wegen, lassen die Messungen in Cetylalkohol nur einen mit zunehmender Dauer der Hitzebehandlung stärker werdenden Abbau erkennen. Der Wert für das monomere Bismethylen-diamin wird jedoch nicht erreicht. Messungen an Systemen des Poly-bismethylen-diamins und Phenols bekannter Zusammensetzung in Benzol lassen auch hier die Annahme zu, daß die Lösung unter Verbindungsbildung (vgl. Anmerkung Seite 86) verläuft. Ein sirupöses Reaktionsprodukt mit Phenol konnte isoliert werden ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

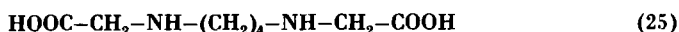
Auch mit schwefliger Säure verläuft der Umsatz analog wie beim Poly-bismethylen-hexamethylen-diamin. Es bildet sich in guter Ausbeute die ω,ω' -Hexamethylen-bisiminomethansulfosäure:



Das Kaliumsalz derselben kann mit Kaliumcyanid umgesetzt werden, wobei sich das entsprechende Bisiminoessigsäurenitril bildet:



Durch Verseifung mit Barytlauge¹⁶⁾ ergibt sich daraus die freie Säure:

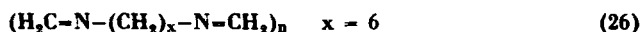


Diese Ergebnisse beweisen, daß das Kondensat aus Tetramethylen-diamin und Formaldehyd als Polymeres des N,N'-Bismethylen-tetramethylen-diamins entsprechend den Formulierungen (19) bzw. (35) angesehen werden kann.

¹⁶⁾ Farbenfabriken Bayer, DRP. 272290; vgl. C. 1914 I, 1471.

d) *Poly-bismethylen-hexa-*, octa- und decamethylen-diamin*

Beim Zusammengeben wässriger Lösungen von Hexa-, Octa- oder Decamethylen-diamin und Formaldehyd fallen analog dem von C. A. Bischoff beschriebenen Umsatz mit Pentamethylen-diamin²⁾ fast momentan flockige, weiße und amorphe Produkte aus. Diese sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie zeigen die analytische Zusammensetzung der entsprechenden Bismethylenverbindungen.



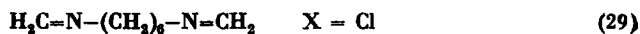
Gleiches zeigt sich auch beim Umsatz in Benzol bzw. Äther als Reaktionsmedium. Lediglich in Alkoholen unter Kühlung bleibt z. B. das Reaktionsgemisch von Hexamethylen-diamin und Formaldehyd zunächst klar und leicht beweglich, um nur langsam, beim Erwärmen schneller, zu einer klaren Gallerte zu erstarren, aus der durch Verdrängung des Alkohols mit Wasser, Benzol oder Äther das flockige und amorphe Produkt isoliert werden kann. Beim Umsatz dieser Diamine mit Formaldehyd wurden jedoch in keinem Falle niedermolekulare, lösliche Bismethylenverbindungen erhalten, wie bei den Umsetzungen von Tetramethylen-diamin mit Formaldehyd (1 : 2).

Besonders die Beobachtung beim Umsatz in Alkohol unterstreicht die Anschauung, die schon C. A. Bischoff²⁾ zum Ausdruck gebracht hatte, daß es sich bei diesen Produkten der Umsetzung höherer aliphatischer Diamine mit Formaldehyd um Polymere der N,N'-Bismethylen-diaminverbindungen handelt. Die Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte erschwert jedoch ihre Konstitutionsaufklärung und macht eine Bestimmung der Molekülgröße unmöglich.

Es gelang durch Untersuchungen und Umsetzungen, die an dem polymeren Bismethylen-hexamethylen-diamin sehr eingehend durchgeführt wurden, zu zeigen, daß unter Depolymerisation des polymeren Produktes stets das monomere N,N'-Bismethylen-hexamethylen-diamin bzw. Reaktionsprodukte desselben auftreten. Dieses kann demnach als der Grundkörper des amorphen, unlöslichen Produktes angesehen werden.

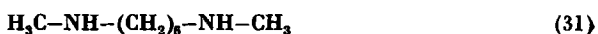
So war es z. B. möglich, durch Eindampfen von bei 0° C vorsichtig bereiteten Lösungen des polymeren N,N'-Bismethylen-hexamethylen-diamin in konzentrierter Salzsäure oder in Eisessig im Vakuum die entsprechenden Salze der Bismethylenverbindung als Produkte zäher Konsistenz zu erhalten.

* Vgl. H. Krässig, Makromolekulare Chem. 8 (1952) 208.



Aus den Lösungen in Säuren kann außerdem das Polymere durch Neutralisation mit Natronlauge nahezu quantitativ und unverändert wieder erhalten werden. Dies gilt auch für Lösungen in verdünnter Salz- bzw. Essigsäure.

Ein weiterer Hinweis dafür, daß das Poly-bismethylen-hexamethylen-diamin beim Lösen in Säuren unter Bildung des Monomeren aufspaltet, ergibt sich aus der Tatsache, daß es möglich ist, durch Reduktion dieser Lösungen mit Zinkstaub mit etwa 65–70 %iger Ausbeute N,N'-Dimethyl-hexamethylen-diamin zu erhalten.

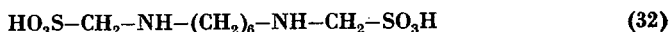


Das polymere Bismethylen-hexamethylen-diamin löst sich außer in Säuren auch in Phenol, Kresol und höheren Alkoholen. In letzteren erfolgt die Lösung nur beim Erhitzen auf ca. 160–180° C. Höher konzentrierte Lösungen in Alkoholen erstarren beim Abkühlen unter Neubildung des polymeren Körpers und Einschluß des Lösungsmittels zu steifen Gallerten.

Kryoskopische Messungen in Phenol, Dekanol und Cetylalkohol ergaben Depressionen, die auf das Vorliegen des monomeren Bismethylen-hexamethylen-diamin oder von Reaktionsprodukten desselben mit dem Lösungsmittel hinweisen. Die kryoskopischen Messungen in alkoholischen Lösungen höherer Konzentration lassen hierbei bereits Tendenz zur Neubildung des Polymeren erkennen. Daß die Lösung unter Aufspaltung zur monomeren Bismethylenverbindung bzw. einem Derivat derselben mit Phenol oder Alkoholen verläuft, beweisen kryoskopische Messungen an Systemen des Bismethylenkörpers und Phenol bzw. Alkoholen bekannter Zusammensetzung in Benzol (experimentelle Angaben vgl. Tabellen 12 und 13, Seite 121/122).!

Es gelang auch, durch Fällen konzentrierter Lösungen von Poly-bismethylen-hexamethylen-diamin in Phenol mit Petroläther, ein viskoses Reaktionsprodukt der Zusammensetzung 1 : 2 zu isolieren, über dessen Konstitution keine Angaben zu machen sind (vgl. Anmerkung Seite 86). Aus den Alkohollösungen hingegen konnte das polymere Bismethylen-hexamethylen-diamin unverändert zurückgewonnen werden, was sich durch die Instabilität der Bismethylolalkyläther primärer Amine erklären läßt.

Auch der Umsatz mit Schwefeldioxyd in wasserhaltiger, ätherischer Aufschlämmung läßt die intermediäre Bildung des monomeren Bismethylen-hexamethyldiamins bei der Depolymerisation in saurem Medium erkennen. Es bildet sich hierbei mit ca. 80%iger Ausbeute die Hexamethylen-bis-iminomethansulfosäure (32).



Aus dieser Säure kann in guter Ausbeute das Kaliumsalz erhalten werden, das durch Umsatz mit Kaliumcyanid in das flüssige Nitril der Hexamethylen-bis-iminoessigsäure (33) überführt werden kann. Das Nitril läßt sich durch Verseifen mit Barytlauge in die Hexamethylen-bis-iminoessigsäure überführen (34).

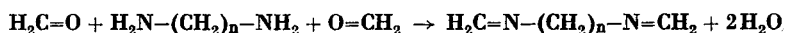


Auf Grund des Ergebnisses dieser Umsetzungen ist bewiesen, daß das Reaktionsprodukt des Hexamethyldiamins mit Formaldehyd als Polymeres des N,N'-Bismethylen-hexamethyldiamins aufgefaßt werden kann.

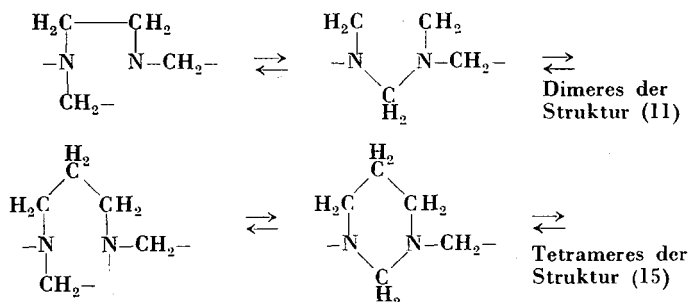
4. Über den Bildungsmechanismus der Poly-bismethyldiamine

Die vorstehend beschriebenen Versuche und Umsetzungen haben gezeigt, daß die monomeren N,N'-Bismethyldiamine als solche nicht existieren. Jedoch entstehen bei allen Reaktionen, die unter Aufspaltung der Poly-bismethyldiamine verlaufen, Reaktionsprodukte, die Derivate dieser monomeren Verbindungen darstellen. Diese Ergebnisse, zusammen mit den Beobachtungen, daß auch die bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Tetramethyldiamin unter entsprechenden Reaktionsbedingungen primär entstehenden niedermolekularen Reaktionsprodukte keinerlei Methylolgruppen enthalten und in ihrer Zusammensetzung als reine Poly-bismethylen-tetramethyldiamine anzusehen sind, aus denen durch Erhitzung leicht höherpolymere, amorphe Körper gewonnen werden können, führen zu der Annahme, daß die Bildung der Poly-bismethyldiamine über die in einer spontanen Reaktion intermediär entstehenden, monomeren N,N'-Bismethylenverbindungen verläuft.

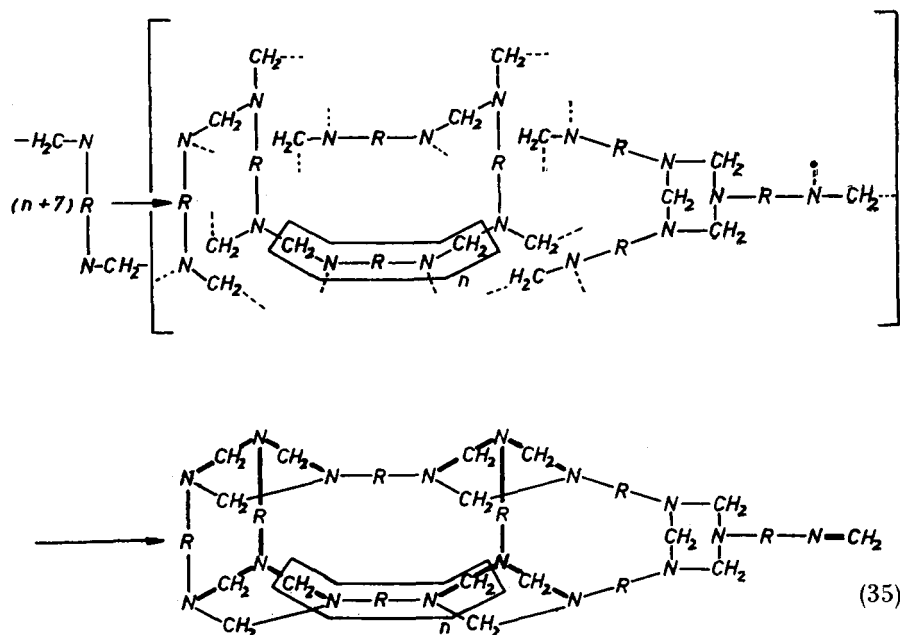
Der erste Reaktionsschritt ist nach dieser Annahme wie folgt zu formulieren:



Dieser Körper polymerisiert in den Fällen des Bismethylen-äthylen-diamins resp. -propylen-diamins, wo sterisch die Bildung von Tetrahydroimidazol- bzw. Hexahydropyrimidinringen gegeben ist, über das N-Methylenradikal dieser Ringstrukturen zu di- bzw. tetrameren Körpern. Diese Auffassung stützt sich auf den Befund, daß bei einigen Umsetzungen dieser kristallinen Polymeren N-Methylen-tetrahydroimidazol- resp. -hexahydropyrimidinderivate isoliert werden konnten. Für diese Körper ist somit die früher angegebene Struktur (10) und (15) als gesichert anzusehen.

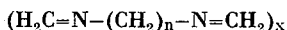


In den Fällen der Bismethylen-derivate der höheren Diamine polymerisieren deren Radikale zu dreidimensional vernetzten, polymeren Körpern, wie es das folgende Formelschema angibt:



Zum Schluß sei noch eine Zusammenstellung der Bismethylenverbindungen der aliphatischen Diamine gegeben:

Tabelle 5. Die Umsetzungsprodukte der aliphatischen Diamine mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:2



Lfd. Nr.	Diamin	n	x	Struktur	Habitus	Schmelz- u. Zers.-Pkt. *)	Literatur
1	Hydrazin	0	> 20	(35)	pulvrig	> 100° *)	17)
2	Methylendiamin	1	2	Urotropin	kristall.	sublimiert	18)
3	Äthylendiamin	2	2	(11)	kristall.	214–217°	2) **)
3a			2	(11)	Isomere ?		**))
3b			> 20	(35)	asbestart.	> 200° *)	**))
4	Propylendiamin.....	3	4	(15)	kristall.	165–168°	**))
5	Tetramethylendiamin	4	4–20	(35)	syropös	> 120° ***)	**))
5a			> 20	(35)	asbestart.	> 220° *)	**))
6	Pentamethylendiamin	5	> 20	(35)	asbestart.	> 220° *)	2))
7	Hexamethylendiamin	6	> 20	(35)	asbestart.	> 220° *)	**))
8	Octamethylendiamin	8	> 20	(35)	asbestart.	> 220° *)	**))
9	Decamethylendiamin	10	> 20	(35)	asbestart.	> 220° *)	**))

*) als Zersetzungspunkte sind die Temperaturen angegeben, bei denen sich die Produkte, z. B. in ihrer Färbung, verändern.

**) in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

***) oberhalb dieser Temperatur verfestigt sich das Produkt unter Bildung des asbestartigen Körpers.

Die Produkte 1, 3b, 5a, 6, 7, 8 und 9 sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die den Kondensationsgraden x entsprechenden Molekulargewichte liegen zwischen 140 und 4000.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Reaktionsprodukte *N,N'*-disubstituierter aliphatischer Diamine mit Formaldehyd

a) *N,N'*-Dimethyl-tetrahydroimidazol (vgl. Formel (1), Seite 81)

26,4 g (= $\frac{3}{10}$ Mol) *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin werden in 500 ccm Dimethylformamid gelöst, 9,9 g (ca. $\frac{3}{10}$ Mol) Paraformaldehyd zugegeben, 3 Stunden auf 80° C erhitzt, die zur Salzbildung nötige Menge 2 n Salzsäure zugefügt und im Vakuum weitgehend

17) G. Pulvermacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **25** (1893) 2360.

18) P. Duden u. M. Scharff, Liebigs Ann. Chem. **288** (1895) 218; Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 936.

eingengt. Der Rückstand wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen, durch Zusatz von festem Kaliumhydroxyd unter Kühlung die Base als öliges Produkt an der Oberfläche abgeschieden. Diese wird abgetrennt, durch Zugabe von festem Kaliumhydroxyd und schließlich von feinen Natriumstückchen getrocknet und über eine kleine Kolonne rektifiziert. Ausbeute 23,3 g (= ca. 78% d. Th.). Kp = 114° C. Das Produkt ist stark hygroskopisch. Zur Identifizierung wurde das Pikrat hergestellt.

$C_5H_{12}N_2$: Ber. N 28,00 M = 100,1
Gef. N 27,99, 27,68 M = 106, 104 (kryoskop. in Benzol)

$C_5H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_5OH(NO_2)_3$: Ber. C 36,57 H 3,30 N 20,07
Gef. C 37,15 H 3,82 N 19,84

b) cycl.-Bismethylen-di-N,N'-dimethyläthylendiamin (vgl. Formel (2), Seite 81)

Führt man den gleichen Ansatz ohne Lösungsmittel aus, wobei der Paraformaldehyd vorsichtig zugegeben und gut gekühlt werden muß, so ergibt sich nach Trocknen mit festem Kaliumhydroxyd und Rektifizieren 15,5 g (= 50% d. Th.) des bei 114–115° C unter Normaldruck siedenden N,N'-Dimethyl-tetrahydroimidazols und 6,6 g (= 22% d. Th.) einer bei 12 mm Hg zwischen 114–116° C übergehenden schwach gelblichen Flüssigkeit.

$C_{10}H_{24}N_4$: Ber. C 59,95 H 12,05 N 28,00 M = 200,3
Gef. C 59,25 H 12,45 N 28,15 M = 214 (kryoskop. in Benzol)
C 59,48 H 12,51 N 27,88 M = 208

Das hergestellte Pikrat war mit dem des N,N'-Dimethyl-tetrahydroimidazols identisch. Es ist wohl Aufspaltung der dimeren Struktur eingetreten.

c) N,N'-Dimethyl-hexahydropyrimidin (vgl. Formel (3), Seite 81)

20,4 g (= $\frac{2}{10}$ Mol) N,N'-Dimethyl-propylendiamin werden in 500 ccm Dimethylformamid gelöst, dieser Lösung 6,6 g (etwas mehr als $\frac{2}{10}$ Mol) Paraformaldehyd zugegeben und 3 Stunden auf 80° C erhitzt bis letzterer vollständig in Lösung gegangen ist. Nach Zugabe von 2 n Salzsäure wurde im Vakuum weitgehend eingengt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, durch Zusatz von genügend Kaliumhydroxyd unter Kühlung die Base als öliges Produkt abgeschieden, abgetrennt und durch Zugabe von festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Aus ca. 21,5 g roher Base wurden beim Rektifizieren 20,4 g (= 90% d. Th.) reines Produkt erhalten. Kp = 125–126° C. Zur Identifizierung wurde ein Pikrat hergestellt (Zersetzungspunkt = 150° C).

$C_6H_{14}N_2$: Ber. C 63,11 H 12,35 N 24,54 M = 114,2
Gef. C 62,75 H 12,68 N 24,25 M = 106, 108 (kryoskop. in Benzol)
N 24,31 M = 110, 109 (kryoskop. in Urethan)

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_5OH(NO_2)_3$: Ber. C 37,77 H 3,53 N 19,60
Gef. C 38,02 H 3,79 N 19,33, 19,53

d) cycl.-Bismethylen-di-N,N'-dimethylpropylendiamin (vgl. Formel (4), Seite 81)

Der gleiche Ansatz wird ohne Lösungsmittel ausgeführt, wobei bei der Zugabe des Paraformaldehyds gut gekühlt werden muß. Nach Zugabe des gesamten Aldehyds wird der Ansatz 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, und dann mit festem Kalium-

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

hydroxyd getrocknet. Es werden aus 11,1 g roher Base durch Rektifikation 7,8 g eines im Vakuum bei 12 mm zwischen 130–132° C siedenden, leicht gelb gefärbten, öligen Produktes abgetrennt. Daneben fällt etwa 1,5 g eines bei 124–126° C unter Normaldruck übergehenden Produktes (das oben beschriebene N,N'-Dimethyl-hexahydropyrimidin) und 1,6 g eines undestillierbaren Rückstandes an, der sich oberhalb 200–220° C zersetzt. Beim Versuch, ein Pikrat der bei 130–132° C im Vakuum übergehenden Flüssigkeit zu bilden, zersetzte sich dieses unter Bildung des Pikrates des N,N'-Dimethyl-propylendiamins. Hingegen war es möglich, ein schwerlösliches, schwach gelbgefärbtes Chloroplatinat herzustellen.

$C_{12}H_{28}N_4$: Ber. C 63,11 H 12,35 N 24,54 M = 228,4
 Gef. C 62,58 H 12,68 N 24,32, 24,60 M = 242, 249, 242, 234 (kryosk. in Benzol)
 $(C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6)_2$: Ber. C 13,75 H 3,08 N 5,35 Cl 37,25
 Gef. C 14,25, 14,07 H 3,14, 3,20 N 5,26, 5,11 Cl 36,92

Es ließ sich nicht entscheiden, ob das Chloroplatinat ein Derivat des unzersetzten Dimeren oder ein solches der unter Aufspaltung entstandenen monomeren Base ist.

e) Tetramethylen-penta-N,N'-dimethyltetramethyldiamin (vgl. Formel (5), Seite 82)

11,6 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) N,N'-Dimethyl-tetramethyldiamin werden analog, wie unten bei der Darstellung des Trimethylen-tetra-N,N'-dimethylhexamethyldiamins beschrieben, mit Formalinlösung in Benzol-Alkohol umgesetzt. Es resultiert auch hier ein syrupöses Produkt.

$H[N(CH_3)-(CH_2)_4-N(CH_3)-CH_2]_4-N(CH_3)-(CH_2)_4-NH(CH_3)$:
 Ber. C 64,91 H 12,82 N 22,27 M = 629,0
 Gef. C 64,78 H 12,61 N 21,98, 22,07 M = 620, 589 (kryoskop. in Benzol)

f) Trimethylen-tetra-N,N'-dimethylhexamethyldiamin (vgl. Formel (6), Seite 82)

14,4 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) N,N'-Dimethyl-hexamethyldiamin werden in 250 ccm Benzol gelöst und langsam die $\frac{1}{10}$ Mol entsprechende Menge an ca. 30%iger Formalinlösung in Alkohol zugefügt. Dann werden das Reaktionswasser und der Alkohol azeotrop abdestilliert. Es ergab sich ein viskoses, farbloses Kondensat mit nahezu quantitativer Ausbeute. Es wurde im Vakuum bei 60° C gewichtskonstant getrocknet.

$H[N(CH_3)-(CH_2)_6-N(CH_3)-CH_2]_3N(CH_3)-(CH_2)_6-NH(CH_3)$:
 Ber. C 68,60 H 13,14 N 18,26 M = 613,0
 Gef. C 68,31 H 12,97 N 18,08, 18,23 M = 650, 623 (kryoskop. in Benzol)

2. Reaktionsprodukte aus aliphatischen Diaminen und Formaldehyd beim Umsatz im Molverhältnis 1:1

a) Tetrahydroimidazol (vgl. Formel (7), Seite 82)

30 g (= $\frac{1}{2}$ Mol) Äthylendiamin werden im 100-ccm-Meßkolben mit destilliertem Wasser gelöst, die Hälfte dieser Lösung wird mit der 50-ccm-Pipette entnommen und gegen Methylorange als Indikator mit n HCl genau neutralisiert und beide Hälften wieder mit-

einander vereinigt. Zu dieser Lösung von Äthylendiamin-monochlorhydrat werden innerhalb 5 Stunden unter guter Rührung und Kühlung 92 ccm 16,2%iger Formaldehydlösung ($= \frac{1}{2}$ Mol) tropfenweise zugefügt, dann unter guter Kühlung ca. 800 g Kaliumhydroxyd zugesetzt bis sich an der Oberfläche ein leicht gelbgefärbtes Öl abscheidet und dieses durch Ausschütteln mit Äther in Lösung gebracht. Die Ätherextrakte werden ca. 24 Stunden über Kaliumhydroxyd getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Aus der hierbei hinterbleibenden nahezu farblosen Flüssigkeit von durchdringendem Fischgeschmack scheidet sich beim Stehen etwa 1,2 g Bismethylen-di-tetrahydroimidazol ab. Das durch Filtration abgetrennte flüssige Reaktionsprodukt, insgesamt 13,4 g ($=$ ca. 30% d. Th.), liefert beim Destillieren unter Zersetzung Äthylendiamin und Bismethylen-ditetrahydroimidazol. Aus diesem Grunde wird es undestilliert zu Benzoyl- bzw. Phenylcarbamidoderivaten umgesetzt und so identifiziert.

b) N,N'-Dibenzoyl-tetrahydroimidazol (vgl. Formel (8), Seite 82)

3,6 g des Öles werden in 80 ccm 2 n Natronlauge gelöst und unter Kühlung und Rühren 15 g Benzoylchlorid zugetropft. Es bildet sich bald nach dem Zusatz ein fester, weißer Körper, der nach 24 Stunden abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet wird. Die Rohausbeute beträgt 10,8 g eines Produktes, das über einen großen Bereich von 132–210° C schmilzt. Durch Umkristallisation aus Alkohol kann das Rohprodukt in einen in Alkohol schwer löslichen Anteil vom Schmp. 244–245° C und einen leichtlöslichen Anteil vom Schmp. 140–142° C zerlegt werden. Die Ausbeuten an dem hochschmelzenden Produkt betragen ca. 3,9 g, die Ausbeute an dem tiefschmelzenden Körper 6,4 g.

Das hochschmelzende Produkt erweist sich nach dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt als N,N'-Dibenzoyl-äthylendiamin. Das tiefschmelzende Kristallinat war das gesuchte N,N'-Dibenzoyl-tetrahydroimidazol, das mit seinem aus Dibenzoyl-äthylendiamin und Formaldehyd hergestellten N,N'-Dibenzoyl-tetrahydroimidazol identisch war.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$: Ber. C 72,84 H 5,75 N 10,01 M = 280

Gef. C 72,77 H 5,85 N 10,02 M = 267, 270 (kryosk. in Benzol)

C 72,60 H 6,08 N 9,84 M = 275, 269 (kryosk. in Naphthalin)

Da die Herstellung des N,N'-Dibenzoyl-tetrahydroimidazol durch Reaktion von Formaldehyd mit Dibenzoyl-äthylendiamin in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, sei diese hier kurz erwähnt.

13,4 g N,N'-Dibenzoyl-äthylendiamin werden zusammen mit 15 g Paraformaldehyd (10facher Überschuß) unter Zusatz von 250 ccm Dimethylformamid und 1 ccm n-Salzsäure über 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Neutralisation der Salzsäure mit n-Natronlauge wird im Vakuum das Dimethylformamid abdestilliert. Es hinterbleibt eine weiße Kristallmasse. Ausbeute = 12,6 g. Aus diesem Rohprodukt können durch Kristallisation aus Alkohol 2,3 g eines bei 244–245° C schmelzenden Produktes und 10,2 g eines bei 140–142° C schmelzenden Kristallisates erhalten werden. Das erstere ist unverändertes N,N'-Dibenzoyl-äthylendiamin, das letztere das erwartete N,N'-Dibenzoyl-tetrahydroimidazol.

c) N,N'-Diphenylcarbamido-tetrahydroimidazol (vgl. Formel (9), Seite 82)

3,6 g ($= \frac{1}{20}$ Mol) des öligen Tetrahydroimidazols werden in 30 ccm absolutem Äther gelöst, eine Lösung aus 11,9 g ($= \frac{1}{10}$ Mol) Phenylisocyanat in 30 ccm Äther unter Kühlung und Rühren zugetropft, der unter leichter Erwärmung sich bildende feste, weiße Niederschlag

nach 24stündigem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt, gut mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 40° C getrocknet. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 13,2 g (= ca. 85 % d. Th.). Durch Ausziehen mit Alkohol kann es in einen schwer löslichen und in einen leicht löslichen Anteil getrennt werden. Bei dem schwer löslichen Anteil, der in 5,2 g Ausbeute anfällt, handelt es sich um das nach Umkristallisation aus Eisessig bei 259–260° C schmelzende Diphenylcarbamidoäthylendiamin. Das leicht lösliche Produkt wird aus Benzol umkristallisiert. Dieses in schönen Kristallen anfallende gesuchte Produkt zeigt ein eigentümliches Schmelzverhalten. Bei 80–85° C sintert es und wird durchsichtig, bei 95–100° C zeigt es Zersetzung um danach bei 160–165° C unter Gelbfärbung zu schmelzen.

$C_{17}H_{18}O_2N_4$: Ber. C 65,79 H 5,85 N 18,05
Gef. C 65,31, 65,30 H 6,07, 6,04 N 18,13, 18,85

d) Hexahydropyrimidin (vgl. Seite 82)

Dasselbe wurde nach den Angaben von A. W. Titherley und G. E. H. Branch⁵⁾ aus Propylendiamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 hergestellt. Hierbei wird das Propylendiamin als Mono-hydrochlorid eingesetzt. Aus dem erhaltenen fraktionierten flüssigen Produkt wurde das N,N'-Dibenzoyl-hexahydropyrimidin hergestellt. Die Angaben der genannten Autoren konnten bestätigt werden.

e) 1,3,5-Trihexylamino-hexahydrotriazin (vgl. Formel (10), Seite 83)

58,0 g (= $\frac{1}{2}$ Mol) Hexamethyldiamin werden in analoger Weise, wie bei der Herstellung des Tetrahydroimidazols beschrieben, mit $\frac{1}{2}$ Mol Formaldehyd umgesetzt. Die durch Zusatz von Kaliumhydroxyd abgeschiedene ölige Schicht läßt sich am besten mit Benzol aufnehmen. Die Benzolextrakte werden in Kaliumhydroxyd bzw. Natrium getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols und Trocknen des Rückstandes im Vakuum, hinterbleibt ein hellgelbes, öliges Produkt. Beim Versuch es zu destillieren, zersetzt es sich auch im Hochvakuum bei etwa 200° C, ohne überzugehen. Ausbeute 14,1 g (= 65 % d. Th.).

$(C_7H_{16}N_2)_3$: Ber. C 65,57 H 12,58 N 21,85 M = 384,6
Gef. C 65,81 H 11,95 N 22,04 M = 425 (kryoskop. in Benzol)
C 65,74 H 11,93 N 22,29 M = 420

Beim Umsatz des 1,3,5-Trihexylamino-hexahydrotriazins mit weiterem Formaldehyd entstehen nach Aussehen, Eigenschaften und elementarer Zusammensetzung mit den direkt aus Hexamethyldiamin und Formaldehyd (1 : 2) erhaltenen Produkten identische Körper.

f) Hexahydrotriazin-1,3,5-trihexylphenylharnstoff (vgl. Formel (10a), Seite 83)

3,84 g (= $\frac{1}{100}$ Mol) des öligen 1,3,5-Trihexylamino-hexahydrotriazins werden in 50 ccm Äther gelöst und unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 3,6 g (= $\frac{3}{100}$ Mol) Phenylisocyanat in 50 ccm Äther langsam zugetropft. Es fällt sofort ein flockiger, weißer Niederschlag aus. Nach Beendigung des Zutropfens wird dieser schnell abgesaugt, mit viel Äther gewaschen und feucht aus wenig Alkohol umkristallisiert. Erhalten wurden 5,2 g (= 61 % d. Th.) eines weißen Produktes. Nach dem Trocknen ist das Produkt in Nitrobenzol und Benzophenon bei erhöhter Temperatur löslich. Die Löslichkeiten reichen in beiden Fällen zu Molekulargewichtsbestimmungen aus.

$(C_{14}H_{21}ON_3)_2$: Ber. C 67,98 H 8,55 N 16,99 M = 742

Gef. C 67,58 H 8,73 N 17,15 M = 780, 795 (kryoskop. in Benzophenon)

C 67,58 H 8,68 N 17,24 M = 805, 795 (kryoskop. in Nitrobenzol)

3. Reaktionsprodukte aus aliphatischen Diaminen und Formaldehyd beim Umsatz im Molverhältnis 1:2

a) cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol (vgl. Formel (11), Seite 84)

1) Darstellung

Wesentlich besser als nach den Angaben von C. A. Bischoff läßt sich das cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol in folgender Weise gewinnen.

60 g (= 1 Mol) Äthylendiamin werden bei 80° C langsam zu einer Aufschlammung von 66 g Polyoxymethylenhydrat (= 2 Mol) in 200 ccm Dimethylformamid zugegeben, noch eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt und dann langsam abgekühlt. Nach einiger Zeit kristallisiert das Reaktionsprodukt in langen Nadeln aus. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge können schließlich 73,5 g (= 87,5% d. Th.) erhalten werden. Daneben wird ein flockiges, unlösliches Produkt beobachtet, das durch Umkristallisieren des kristallinen Produktes aus Benzol abgetrennt werden kann. Ausbeute an amorphem Reaktionsprodukt 3,5 g (= 4% d. Th.). Das kristalline, einmal umkristallisierte Produkt schmilzt zwischen 175–185° C. Durch dreimaliges Umkristallisieren erhält man bei geringen Verlusten ein Produkt, das zwischen 180–196° C schmilzt (a).

Beim weiteren fraktionierten Umkristallisieren zeigte es sich, daß aus diesem Produkt etwa zu einem Drittel seiner Menge ein bei 214–217° C scharf schmelzendes Kristallinat abgetrennt werden kann (c). Der restliche Anteil schmilzt bei 175–185° C und kann nicht weiter in scharf schmelzende Kristallinate zerlegt werden. Beim Sublimieren gehen sowohl das hoch- als auch das tiefschmelzende Produkt in ein Kristallinat vom Schmelzpunkt 180–190° C über (d). Ähnliches wird vom hochschmelzenden Produkt beim Schmelzen und beim längeren Stehen beobachtet (d 1 und d 2 beziehen sich auf die Schmelzpunkte schon einmal geschmolzener Proben). Das folgende Schema gibt diese Übergänge wieder:

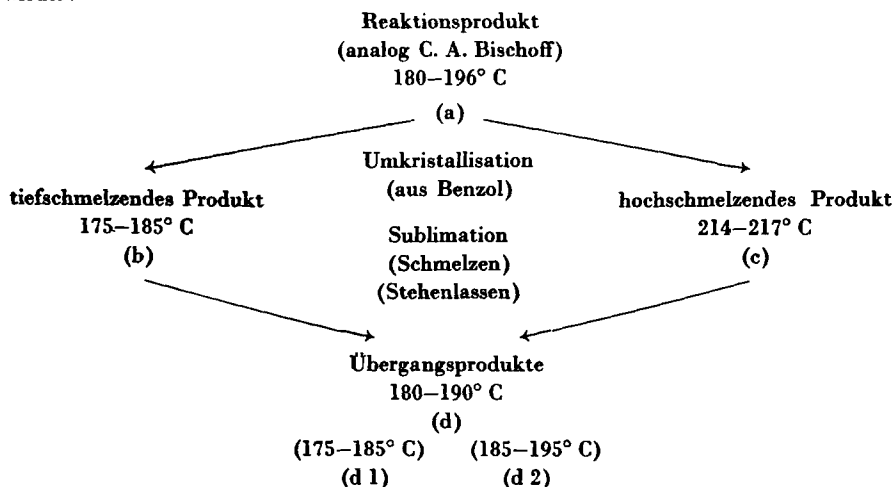


Tabelle 6. Analytische Zusammensetzung und Molekulargewichte der verschiedenen isomeren cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazole und ihrer Übergangsprodukte

Produkt	% C*	% H	% N	Mol.-Gew. (kryoskopisch in Benzol)
(a)	57,72	9,95	33,65	164
	57,54	9,86	33,74	167
(b)	57,80	9,67	33,18	173
	57,82	9,72	33,04	172
(c)	57,78	9,67	33,10	161
	57,99	9,77	33,22	159
(d)	57,64	9,72	33,28	165
	57,69	9,66	33,09	164
(d 1)	57,85	9,98	33,18	166
	57,87	9,99	33,08	167
(d 2)	57,76	9,61	33,42	163
	57,95	9,66	33,23	176
C ₃ H ₁₀ N ₄ ber.:	57,14	9,52	33,33	168

*) Die Kohlenstoffwerte liegen etwa 0,6–0,7% zu hoch; auch C. A. Bischoff fand 0,5% zu hohe C-Werte.

Freundlicherweise vom Mikroanalytischen Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-fabrik, Ludwigshafen, durchgeführte Kontrollbestimmungen ergaben die gleichen Abweichungen.

2) N,N'-Dimethyl-äthylendiamin (vgl. Formel (12), Seite 86)

8,4 g ($\approx \frac{1}{20}$ Mol) cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol werden in 50 ccm Wasser gelöst, 20 g Zinkstaub zugefügt, unter Kühlung auf 0° C innerhalb einer Stunde 20 ccm konz. Salzsäure zugetropft und ca. 12 Stunden stengelassen. Dann wird soviel festes Kaliumhydroxyd zugefügt bis das anfänglich ausfallende Zinkhydroxyd wieder weitgehend in Lösung gegangen ist und die abgeschiedene Base mit Wasserdampf abgetrieben. Im Destillat wird die Base durch Zusatz von festem Kaliumhydroxyd zur Ausscheidung gebracht, abgetrennt, über Kaliumhydroxyd getrocknet und rektifiziert. Kp = 118–119° C. Ausbeute 6,0 g (= 70% d. Th.). Zur Identifizierung wird das Hydrochlorid hergestellt

C₄H₁₂N₂ · 2HCl: Ber. C 29,82 H 8,76 N 17,39 Cl 44,03
 Gef. C 29,53, 29,61 H 8,95, 8,88 N 17,55 Cl 44,55

Das Pikrat zeigte einen Schmelzpunkt von 213–215°; Mischschmelzpunkt mit einem Pikrat von auf anderem Wege hergestelltem Dimethyl-äthylendiamin ergab keine Depression.

3) Kryoskopische Messungen (vgl. Seite 83 u. 86)

Die kryoskopischen Messungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Tabelle 7. Kryoskopisches Verhalten von cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol in Benzol, Cetylalkohol und Phenol

Schmelzpunkt des cycl.- Bismethylen-di-tetrahydro- imidazols	Einwaage g/1000 g Lsgs.-mittel	E	dt	Mol.-Gew.
in Benzol: 214–217° C	6,21	5,07	0,202°	156
	12,11		0,382°	161
	6,07	5,07	0,178°	173
	11,67		0,344°	172
in Cetylalkohol: 214–217° C	4,70	6,00	0,165°	171
	8,50		0,319°	160
	11,59		0,427°	163
	4,40	6,00	0,160°	158
175–185° C	9,77		0,351°	167
	14,69		0,550°	160
			0,550°	160
nach 3h Erhitzen auf 120° C .. auf 170° C ..			0,620°	143
in Phenol: 214–217° C	5,32	7,27	0,460°	84
	5,00		0,432°	84
	10,01		0,938°	78
	4,24	7,27	0,372°	83
175–185° C	7,62		0,658°	84
	7,99		0,701°	83

Berechnet für $C_8H_{16}N_4$ Molgewicht = 168

für $C_4H_8N_2$ Molgewicht = 84

Das Reaktionsprodukt mit Phenol wird in folgender Weise dargestellt werden:

2,18 g ($= \frac{1}{100}$ Mol + 0,5 g Überschuß) an cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol und 3,76 g ($= \frac{4}{100}$ Mol) Phenol werden in jeweils 25 ccm Benzol gelöst, zusammengegeben und $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die benzolische Lösung fünfmal mit je 25 ccm Wasser ausgeschüttelt, 12 Stunden über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abgedampft. Es hinterbleibt ein schwach gelbgefärbtes, viskoses Produkt, das im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird.

 $C_4H_8N_2 \cdot 2C_6H_5OH$: Ber. C 70,58 H 7,35 N 10,29 M = 272

Gef. C 70,11 H 7,12 N 10,23 M = 250 (kryoskop. in Benzol)

C 70,17 H 7,31 N 10,08 M = 255

Auch mit p-Chlorphenol und 2,4-Dichlorphenol gelang es, nichtkristallisierte Anlage-
rungsprodukte zu erhalten.

4) *Tetrahydroimidazol-N-methansulfosäure* (vgl. Formel (13), Seite 86)

Aus 16,8 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol kann man, analog wie bei der entsprechenden Hexahydropyrimidinverbindung beschrieben (vgl. Seite 113), die genannte Verbindung als rein weißes Dihydrat erhalten. Ausbeute 39 g (= 96,5% d. Th.).

Oberhalb 80–100° C verliert das Dihydrat ein Mol Wasser und geht in ein farbloses Monohydrat über, das oberhalb 117° C weiteres Wasser abspaltet und in tief rotgelb gefärbte, wasserfreie Produkt übergeht.

$C_4H_{10}O_3N_2S \cdot 2H_2O$: Ber. C 23,75 H 6,98 N 13,85
Gef. C 23,10, 23,44 H 6,44, 6,56 N 13,56, 13,51

$C_4H_9O_3N_2S \cdot H_2O$: Ber. C 26,06 H 6,56 N 15,21
Gef. C 25,87, 25,74 H 6,06, 6,26 N 14,99, 15,03

$C_4H_9O_3N_2S$: Ber. C 28,90 H 6,02 N 16,85
Gef. C 29,00, 28,72 H 5,88, 5,95 N 17,15, 17,04

Durch Umsatz der Sulfosäure in methanolischer Aufschlämmung mit der stöchiometrischen Menge alkoholischer Kalilauge wird auch hier das entsprechende Kaliumsalz erhalten werden (vgl. Seite 86).

$C_4H_9N_2SO_3K \cdot 2H_2O$: Ber. C 19,98 H 5,45 N 11,66
Gef. C 20,10, 20,18 H 5,50, 5,76 N 11,24, 11,16

5) *Tetrahydroimidazol-N-essigsäurenitril* (vgl. Formel (14), Seite 86)

20,2 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) des Dihydrates der Tetrahydroimidazol-N-methansulfosäure werden in 120 ccm Wasser gelöst, mit 5,6 g KOH neutralisiert, zu dieser Lösung 6,5 g Kaliumcyanid in 10 ccm Wasser zugefügt und der Ansatz 48 Stunden stehengelassen. Dann wird mit ca. 200 g Pottasche ausgesalzen, das gelbliche Öl mit Benzol-Äthergemisch (1 : 1) ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel abdestilliert und das hinterbleibende, gelbliche Öl im Vakuum bei 60° C getrocknet. Destillation war wegen Zersetzlichkeit nicht möglich.

$C_5H_9N_3$: Ber. C 54,05 H 8,16 N 37,79 M = 111
Gef. C 53,60 H 7,79 N 37,62 M = 105, 110 (kryoskop. in Benzol)
C 53,57 H 7,71 N 37,72 M = 113, 107 (kryoskop. in Urethan)

Beim Versuch, auch ein Hydrochlorid herzustellen, und bei der alkalischen Verseifung, mit dem Ziele die entsprechende Tetrahydroimidazol-N-essigsäure zu erhalten, zersetzte sich die Verbindung.

6) *Pikratbildung* (vgl. Seite 86)

Durch Umsatz mit absolut alkoholischer Pikrinsäure wurde ein bei 129–132° C zersetzliches Pikrat erhalten. Es handelt sich hier wohl um ein Derivat des Methylen-tetrahydroimidazol-. Von dem niedrig- und dem hochschmelzenden Kristalliat wurden gleiche Pikrate erhalten.

$C_{20}H_{22}O_{14}N_{10}$ bzw. $2C_{10}H_{11}O_7N_5$: Ber. C 38,33 H 3,54 N 22,36
Gef. C 38,30, 38,55 H 3,66, 3,75 N 22,39, 22,65

b) cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin (vgl. Formel (15), Seite 87)

1) Darstellung

37,0 g ($= \frac{1}{2}$ Mol) Propylendiamin werden in ca. 100 ccm Wasser, Alkohol oder Dimethylformamid gelöst, unter Kühlen und Rühren langsam die 1 Mol entsprechende Menge wäßriger oder alkoholischer Formalinlösung (ca. 30% Formaldehydgehalt) zutropft und der Ansatz etwa 24 Stunden stehen gelassen. Gelegentlich scheidet sich schon hierbei in geringen Mengen ein weißes, kristallines Produkt aus. Meist muß zu seiner Abscheidung jedoch zuvor im Vakuum eingeeengt werden. Durch wiederholtes Einengen und Abtrennen kann die Ausbeute gesteigert werden. Sie liegt zwischen 80–90% d. Th. Das Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 145–160° C.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol können etwa 85% des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 165–168° C abgetrennt werden. Der übrige Teil schmolz von 130–155° C und war nicht weiter zu reinigen. Übergänge, wie sie beim cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol beobachtet worden waren, fanden sich hier nicht. Die beiden Produkte zeigten wohl gleiche analytische Zusammensetzung, waren jedoch hinsichtlich des Molekulargewichtes nicht identisch.

$(C_5H_{10}N_2)_4$: Ber. C 61,17 H 10,27 N 28,56 M = 392

Produkt F_p = 165–168° C:

Gef. C 61,33 H 10,02 N 28,35 M = 385, 386 (kryoskop. in Naphthalin)

C 61,46 H 10,10 N 28,08 M = 385, 392 (kryoskop. in Urethan)

Produkt F_p = 130–155° C:

Gef. C 61,76 H 10,40 N 27,83 $\bar{M}$ = 330, 335 (kryoskop. in Naphthalin)

C 61,71 H 10,40 N 28,09

Nach diesem Ergebnis scheinen in den niedriger und unscharf schmelzenden Anteilen niedrigere Polymere vorzuliegen. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben allgemein höhere Werte.

Dampft man nach C. A. Bischoff und F. Rheinfeld im Falle der mit Wasser durchgeführten Ansätze in einer Operation völlig zur Trockene ein, so resultieren hierbei viskose Produkte, wie sie von jenen beschrieben sind. Beim Versuch, die von den genannten Autoren beschriebenen Destillate zu erhalten, zersetzten sie sich oberhalb 200–230° C, ohne daß nennenswerte Anteile destillierten. Die viskosen Umsetzungsprodukte zeigen selbst nur wenig Neigung zur Kristallisation. Durch Aufnehmen mit Benzol in der Hitze und Einengen der so bereiteten Lösungen kann auch aus diesen die kristallisierte Verbindung gewonnen werden.

2) *N,N'*-Dimethyl-propylendiamin (Formel (16), Seite 88)

19,6 g ($= \frac{1}{20}$ Mol) des cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidins werden bei 0° C langsam in 200 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Rühren 160 g Zinkstaub eingetragen. Der Ansatz bleibt unter gelegentlichem Umrühren 24–48 Stunden stehen, dann wird unter Kühlung festes Kaliumhydroxyd zugegeben bis das zunächst ausfallende Zinkhydroxyd weitgehend wieder in Lösung geht, die abgeschiedene freie Base mit Wasserdampf überdestilliert, aus dem Destillat die Base unter Kühlen durch Kaliumhydroxydzusatz wieder ausgeschieden, abgetrennt, längere Zeit über Kaliumhydroxyd getrocknet und rektifiziert. Die Base destilliert nach einem geringen Vorlauf

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

zwischen 135–138° C. Ausbeute 15,5 g (= 76% d. Th.). Zur Identifizierung wurde die syrupöse Oxybenzolsulfonylverbindung (a) und das Diphenylcarbamidoderivat (F_p = 198° C) hergestellt (b).

$C_5H_{14}N_2$:	Ber. C 58,77 H 13,81 N 27,42	
	Gef. C 58,45 H 13,45 N 27,68, 27,53	
(a) $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$:	Ber. C 53,38 H 5,80 N 7,33	
	Gef. C 53,31, 53,33 H 5,56, 5,87 N 7,22, 7,60	
(b) $C_{19}H_{24}O_2N_4$:	Ber. C 67,04 H 7,11 N 16,46	
	Gef. C 67,02, 67,09 H 7,18, 6,89 N 16,34, 16,07	

3) Kryoskopische Messungen (vgl. Seite 87/88)

Die kryoskopischen Messungen ergaben folgendes Ergebnis:

Tabelle 8. Kryoskopisches Verhalten von cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin in Benzol, Naphthalin, Urethan, Cetylalkohol und Phenol

Lösungsmittel	Einwaage g/1000 g Lsgs.mittel	E	dt	Mol.-Gew.
Benzol	6,01	5,07	0,058°	525
	13,45		0,139°	492
Naphthalin	4,96	6,90	0,090°	380
	11,35		0,203°	386
Urethan	5,63	5,14	0,075°	385
	11,84		0,155°	392
Cetylalkohol	4,87	6,00	0,073°	400
	9,88		0,155°	382
	4 h; 170° C		0,180°	330
	8 h; 170° C		0,204°	290
Phenol	6,02	7,27	0,475°	92
	12,46		1,018°	89

Berechnet für $(C_5H_{10}N_2)_4$ Molgewicht = 392

für $C_5H_{10}N_2$ Molgewicht = 98

Das Phenolderivat wird in analoger Weise dargestellt, wie dasjenige des cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazols (vgl. Seite 110).

$C_5H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_5OH$:	Ber. C 71,30 H 7,74 N 9,78 M = 286,2
	Gef. C 71,58 H 7,52 N 9,50 M = 270 (kryoskop. in Benzol)
	C 71,65 H 7,49 N 9,62 M = 265

4) Hexahydropyrimidin-N-methansulfosäure (vgl. Formel (17), Seite 88)

39,2 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin werden zerrieben, in 250 ccm trockenem Äthanol gelöst, die Lösung bei Zimmertemperatur mit trockenem SO_2 -Gas gesättigt und zu dieser Lösung unter sorgfältiger Kühlung tropfenweise die be-

rechnete Menge Wasser (ca. 7,2 g) zugefügt. Es fällt momentan unter Erwärmung ein rein weißes Reaktionsprodukt aus, das abgetrennt, gewaschen und bei 100° C im Vakuum getrocknet wird. Schmp. = 161–163° C. Ausbeute 68,4 g (= 95 % d. Th.).

$C_5H_{12}O_3N_2S$: Ber. C 33,32 H 6,72 N 15,55
Gef. C 33,54, 33,43 H 6,71, 6,70 N 15,67, 15,69

Zur Darstellung des Kaliumsalzes werden 18,0 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) der Hexahydropyrimidin-N-methansulfosäure in ca. 500 ccm Methanol aufgeschlämmt, 200 ccm 0,5 n alkoholische Kaliumhydroxydlösung zugefügt und das weitgehend in Lösung gegangene Salz durch Zugabe der 10fachen Menge an Äther flockig gefällt, abgetrennt, mit Äther gewaschen und bei 40° C im Vakuum getrocknet. Dieses zersetzt sich bei ca. 245° C unter Braunfärbung und ist hygroskopisch. Ausbeute 21,5 g (= 98 % d. Th.).

$C_5H_{11}O_3N_2SK$: Ber. C 27,51 H 5,08 N 12,82
Gef. C 27,23, 27,22 H 4,81, 4,74 N 12,54, 12,34

5) Hexahydropyrimidin-N-essigsäure-nitril (vgl. Formel (18), Seite 88)

18,0 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) der Hexahydropyrimidin-N-methansulfosäure werden in 120 ccm Wasser gelöst und mit 5,6 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser neutralisiert, dann 6,5 g Kaliumcyanid in 10 ccm Wasser zugefügt und der Ansatz ca. 48 Stunden stehengelassen. Dann wird mit ca. 200 g Pottasche ausgesalzen, die sich abscheidende basisch reagierende, ölige Substanz abgetrennt, mit Äther-Benzolgemisch (1:1) aufgenommen, die Lösung über geglühtem Natriumsulfat 12 Stunden getrocknet und dann das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abgesaugt. Es hinterbleibt eine weiße, leicht zerfließende, feste Substanz. F_p = ca. 40° C. Der Schmelzpunkt ist wegen der großen Hygroskopizität der Substanz nicht einwandfrei anzugeben. Das Trocknen muß im Vakuum bei 40° C vorgenommen werden, denn bei höheren Temperaturen verliert die Substanz Blausäure. Ausbeute 9,6 g (= 75 % d. Th.).

$C_6H_{11}N_3$: Ber. C 57,60 H 8,88 N 33,52 M = 125,1
Gef. C 57,76 H 8,65 N 33,47 M = 112, 115 (kryoskop. in Benzol)
C 57,44 H 8,78 N 33,28 M = 105, 102 (kryoskop. in Urethan)

Bei Versuchen, auch ein Hydrochlorid herzustellen und bei der alkalischen Verseifung mit dem Ziele die entsprechende Hexahydropyrimidin-N-essigsäure zu erhalten, zersetzte sich die Verbindung. Im ersteren Falle wurde das Hydrochlorid des Propylendiamins, im letzteren neben Propylendiamin das cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin erhalten.

6) Pikratbildung (vgl. Seite 88)

Bei der Reaktion von wäßriger Pikrinsäure mit cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin entsteht unter Abspaltung des Formaldehyds das Pikrat des Propylendiamins. Mit absolut alkoholischer Pikrinsäurelösung hingegen bildet sich ein bei 140° C zersetzliches Pikrinsäurederivat. Dieses enthält pro Mol des tetrameren Methylen-hexahydropyrimidin 4 Moleküle Pikrinsäure und ist wohl ein unter Aufspaltung entstandenes Derivat des Methylen-hexahydropyrimidins.

$C_{44}H_{52}O_{22}N_{20}$ bzw. $4 C_{11}H_{13}O_7N_5$: Ber. C 40,35 H 4,00 N 21,41
Gef. C 40,71, 40,56 H 4,05, 3,82 N 21,15, 21,03

c) Poly-bismethylen-tetramethyldiamin (vgl. Formel (19) u. (35), Seite 89 u. 102)

1) Darstellung der festen Polymeren

17,6 g ($= \frac{2}{10}$ Mol) Tetramethyldiamin werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst, langsam 31,2 ccm einer 38,5%igen Formalinlösung (12,0 g $\text{CH}_2\text{O} = \frac{4}{10}$ Mol) zuge tropft und 3 Stunden auf 60° C erhitzt. Kurz nach Beginn des Aufheizens trübt sich der Ansatz, und es scheidet sich ein asbestartiger, weißer Niederschlag aus. Nach Ablauf des Erhitzens wird abgekühlt, für 24 Stunden sich selbst überlassen, das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Soxhletapparat mit Alkohol und Äther extrahiert. Die Ausbeute schwankt zwischen 7,5 und 9,8 g. Sowohl aus den Alkohol- und Ätherextrakten, als auch aus dem Filtrat des Reaktionsansatzes selbst können durch Abdampfen im Vakuum viskose, leicht gelblich gefärbte Flüssigkeiten gewonnen werden. Vereinigt ergeben diese bei verschiedenen Ansätzen zwischen 6,0–8,0 g. Beim Versuch, diese im Vakuum zu destillieren, tritt in jedem Falle bei ca. 120–130° C spontane Verfestigung ein und aus dem geleeartigen Kolbeninhalt kann nach Extraktion mit Alkohol und Äther weiteres asbestartiges Reaktionsprodukt erhalten werden. Die löslichen Anteile, die bei den Extraktionen desselben beobachtet werden, sind gering. Die Gesamtausbeute beträgt im Durchschnitt etwa 60%.

$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_x$: Ber. C 64,20 H 10,78 N 25,02
 Gef. C 64,37, 64,16 H 11,16, 11,00 N 25,28, 25,38

Die festen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine sind ebenso wie die entsprechenden Reaktionsprodukte der höheren Diamine in fast allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme einiger zur Protonenabgabe befähigter (Phenol, Alkohol, Malonester u. a.), unlöslich.

2) Darstellung der syrupösen Polymeren

Die Bildung des festen Reaktionsproduktes kann bei Durchführung des Umsatzes in Alkohol, Benzol oder Äther weitgehend vermieden werden. Es werden so lösliche, viskose Poly-bismethylen-tetramethyldiamine erhalten. Im folgenden ist die Durchführung eines solchen Umsatzes in Benzol beschrieben, das infolge seiner Eigenschaft, mit Wasser azeotrop zu destillieren, die bessere Entfernung des Reaktionswassers und des Wasseranteiles der Formalinlösung gestattet.

17,6 g ($= \frac{2}{10}$ Mol) Tetramethyldiamin werden in 500 ccm Benzol gelöst, tropfenweise unter Kühlung 35,2 ccm einer 34%igen wäßrigen oder alkoholischen Formalinlösung zugefügt und zur Entfernung des größeren Teiles des Wassers der Formalinlösung und der ablaufenden Kondensation etwa 200–250 ccm abdestilliert. Dann wird ein Umlaufaufsatz aufgesetzt und ca. 6 Stunden über Natronkalk bzw. Natronkalk/Calciumchlorid umdestilliert. Nach 6 Stunden ist der Ansatz wasserfrei und wird nach Abkühlen filtriert, das Filtrat eingeeengt und das zurückbleibende viskose, meist schwach gelbliche Produkt 4 Stunden im Vakuum bei 60° C getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Im Mittel entstehen so Tetramere des Poly-bismethylen-tetramethyldiamins.

$(C_6H_{12}N_2)_x$: Ber. C 64,20 H 10,78 N 25,02 M = 408 (x = 4) 510 (x = 5)

Gef. C 64,20 H 10,81 N 25,21 M = 457, 451 (kryoskop. in Benzol)

C 64,59 H 11,05 N 24,95 M = 435, 449 (kryoskop. in Naphthalin)

M = 445, 459 (ebullioskop. in Chloroform)

M = 470, 460 (Signermethode¹⁹) in Benzol)

Die so erhaltenen viskosen Produkte gehen beim Erhitzen, ohne zu destillieren, in steife, durchsichtige Gallerte über, die nach Extraktion asbestartige, weiße Substanzen ergeben, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften den oben beschriebenen Produkten aus rein wäßrigen Ansätzen gleichen. Die aus den Ansätzen mit rein wässrigem Formalin erhaltenen viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine zeigen diese Weiteraggregation zu den amorphen, höhermolekularen Produkten in viel stärkerem Maße und bei tieferen Temperaturen als die unter Verwendung von methanolischem Formalin resultierenden, ohne daß deren Zusammensetzung anders wäre.

3) Untersuchungen an den viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen

α) Einfluß der Behandlungstemperatur auf den Übergang der viskosen in die festen Polymeren (vgl. Seite 90)

Proben von etwa 10,0 g viskosem Poly-bismethylen-tetramethyldiamin werden bei 20, 60, 80, 100 und 120° C im Vakuum über längere Zeit behandelt. Nach gewissen Zeiten werden jeweils etwa 0,5 g als Probe entnommen und die Geschwindigkeit des Überganges in das feste Polymere am durchschnittlichen Molekulargewicht der Proben verfolgt. Die durchschnittliche Molekülgröße wird durch kryoskopische Messungen in Benzol bestimmt (vgl. Abb. 1, Seite 90).

β) Fraktionierung der viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine (vgl. Seite 90)

Die Fraktionierung wird an ca. 20%igen Lösungen der viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine in einem Gemisch von absolutem Methanol und wasserfreiem Äther (1 : 2) vorgenommen. Zu den auf 20° C gebrachten Lösungen wird dann so lange Petroläther ($K_p = 90-120^\circ \text{C}$) zugetropft, bis sich die Lösungen deutlich trüben. Dann wird die Temperatur um ca. 5° erhöht, wobei die Trübung wieder weitgehend verschwindet, dann wird langsam wieder auf 20° C gekühlt und die sich im Verlaufe einiger Stunden am Boden des spitz ausgezogenen Kolbens ansammelnde gelartige Fraktion gefällten Produktes durch Abhebern der überstehenden, klaren Lösung isoliert, mit Methanol aufgenommen, eingengt und schließlich das viskose Produkt im Vakuum bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diesen Arbeitsgang wiederholt man so lange bis auf Zusatz einer größeren Menge des Fällungsmittels keine weiteren Anteile mehr abgeschieden werden können. Dann wird die Restlösung eingedampft und das anfallende Restprodukt bei 30–40° C im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

Die einzelnen Fraktionen wurden auf ihren gewichtsmäßigen Anteil, auf ihre analytische Zusammensetzung und ihr kryoskopisches Molekulargewicht in Benzol untersucht.

Dem in Tabelle 1 auf Seite 90 angeführten Beispiel einer Fraktionierung eines viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamins sei hier ein weiteres hinzugefügt.

¹⁹) R. Signer, Liebigs Ann. Chem. **478** (1930) 246; E. P. Clark, Ind. Engng. Chem. **13** (1941) 820; L. M. White u. R. T. Morris, Analyt. Chem. **24** (1952) 1063.

Tabelle 9. Fraktionierung eines niedermolekularen, viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamins und die Zusammensetzung der Fraktionen (nach 6 h bei 120° C)

Produkt	Menge g	Analysenwerte			Mol.-Gew. kryoskop. in C ₆ H ₆
		% C	% H	% N	
Ausgangsprodukt ..	30,0	64,32	10,98	25,12	625
1. Fraktion	1,5	64,03	11,05	25,03	3600
2. Fraktion	1,7	64,27	10,85	24,93	2900
3. Fraktion	2,3	64,49	11,22	25,22	1850
Restprodukt*)	24,3	64,20	11,01	24,87	325
ber. (C ₆ H ₁₂ N ₂) _x		64,20	10,78	25,02	(102) _x

*) Das Restprodukt wurde durch Einengen im Vakuum isoliert; es war durch Fällung nicht weiter zerlegbar.

γ) Der Umsatz viskoser Poly-bismethylen-tetramethyldiamine mit Diphenylketen (vgl. Seite 92/93)

11,2 g viskoses Poly-bismethylen-tetramethyldiamin, aus dem durch Fraktionierung die höhermolekularen Anteile entfernt worden waren, werden in wasserfreiem Äther gelöst, eine Lösung von etwa 19,4 g Diphenylketen in 200 ccm trockenem Petroläther tropfenweise zugefügt, nach etwa 6stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter gutem Feuchtigkeitsausschluß ca. 12 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt und dann das schon beim Zusatz der Diphenylketenlösung ausgefallene, leicht gelb gefärbte, zähe Produkt abgetrennt und mehrmals aus ätherischer Lösung mit Petroläther umgefällt. Ausbeute 15,5 g. Der Ausbeute nach hat auf 1 Mol des Poly-bismethylen-tetramethyldiamins vom Molekulargewicht ca. 400 1 Mol Diphenylketen reagiert, was die Zusammensetzung und das kryoskopisch in Benzol gemessene Molekulargewicht des erhaltenen Diphenylketenproduktes bestätigen. Die Zusammensetzung änderte sich auch durch weiteres Umfällen nicht mehr.

Die Fraktionierung des Diphenylketenproduktes kann in analoger Weise vorgenommen werden, wie die oben beschriebene Fraktionierung der Poly-bismethylen-tetramethyldiamine. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 10 angeführt.

Zur Bestimmung des an den freien Azomethingruppen angelagerten Menge Diphenylketen wird die Anlagerungsverbindung zersetzt und die gebildete Diphenylessigsäure isoliert. Hierzu werden Proben von jeweils $\frac{1}{1000}$ Mol verschiedener Fraktionen der Diphenylketenprodukte durch Kochen mit 2 n Salzsäure über 24 Stunden zersetzt, die Zersetzungsansätze im Vakuum eingedampft, die Rückstände mit Äther ausgezogen und die Ätherextrakte eingeeengt. Es hinterbleiben aus dem Ätherextrakt jeweils kristalline Rückstände, die Schmelzpunkte zwischen 147,5–149° C (aus Wasser umkristallisiert) zeigen. Proben wurden mit n/10 Ba(OH)₂-Lösung titriert und die Äquivalentgewichte bestimmt. Das Produkt ergab bei Mischschmelzpunktuntersuchungen mit reiner Diphenylessigsäure keine Depression. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3, Seite 93 zu ersehen.

δ) Die partielle katalytische Hydrierung von viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen in Benzol (vgl. Seite 93)

Bei der katalytischen Hydrierung der viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine in Benzol entspricht die Wasserstoffaufnahme jeweils ca. ein Mol pro Mol des einge-

Tabelle 10. Untersuchung eines Umsetzungsproduktes von Poly-bismethylen-tetramethylen-diamin mit Diphenylketen

Fraktion	Menge g	Mol.- Gew.	ber. Zusammensetzg.**)			gef. Zusammensetzg.		
			%C	%H	%N	%C	%H	%N
Ausg.-Prod.	9,70	430*)	64,20	10,78	25,02	64,62	11,12	25,17
Keten-Prod.	14,25	625*)	71,30	9,00	17,50**)	70,74	9,07	18,07
						70,88	9,17	17,99
1. Fraktion	0,65	1730*)	—	—	—	—	—	—
2. Fraktion	2,46	1225*)	67,35	9,60	20,70**)	67,23	10,04	21,21
						67,66	10,03	21,26
3. Fraktion	2,28	780*)	—	—	—	—	—	—
4. Fraktion	0,71	730*)	70,00	9,30	18,60**)	69,92	9,29	18,78
						69,40	9,20	18,61
5. Fraktion	1,88	680*)	—	—	—	—	—	—
6. Fraktion	2,20	650*)	71,00	9,05	17,55**)	70,68	9,38	17,76
						70,35	9,26	17,63
7. Fraktion	1,49	600*)	—	—	—	—	—	—
8. Fraktion	2,56	440*)	—	—	—	—	—	—

*) Die Werte wurden kryoskopisch in Benzol und Cetylalkohol bestimmt.

**) Die berechneten Analysen wurden auf eine Reaktion 1 Mol Poly-bismethylen-tetramethyldiamin zu 1 Mol Diphenylketen bezogen.

setzten Produktes. Abbildung 4 gibt den Verlauf der Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung einiger verschieden hochmolekularer Proben wieder:

Die Versuche zur Ermittlung der Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung in Benzol wurden wie folgt durchgeführt:

1,12 g viskoses Poly-bismethylen-tetramethyldiamin werden in 30 ccm Benzol gelöst und unter Zusatz von 0,5 g 5%igem Palladiumkatalysator auf Bariumsulfat bei Zimmertemperatur in der Schüttelbirne katalytisch hydriert. Innerhalb von etwa 18 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die mit verschiedenen hochmolekularen Produkten erhaltenen Wasserstoffaufnahmen sind in nebenstehender Abb. 3 aufgezeichnet und in Tabelle 4, Seite 93, ausgewertet.

Aus den Hydrierungsansätzen wird nach Abdampfen des Benzols im Vakuum bei ca. 30° C das Poly-bismethylen-tetramethyldiamin äußerlich unverändert wiedergewonnen werden. Die so zurückerhaltenen, viskosen Produkte zeigen beim Erhitzen eine größere Beständigkeit und bei ihnen beobachtet man Verfestigung zu den amorphen Produkten erst oberhalb 150–160° C.

ε) Das Viskositätsverhalten der viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminlösungen in Benzol (vgl. Seite 96/97)

Das Viskositätsverhalten wurde an Lösungen verschieden hochmolekularer Poly-bismethylen-tetramethyldiamine wechselnder Konzentration (Abb. 4) in Benzol studiert. Die entsprechenden Messungen wurden in Ostwald-Viskosimetern bei $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ vorgenommen.

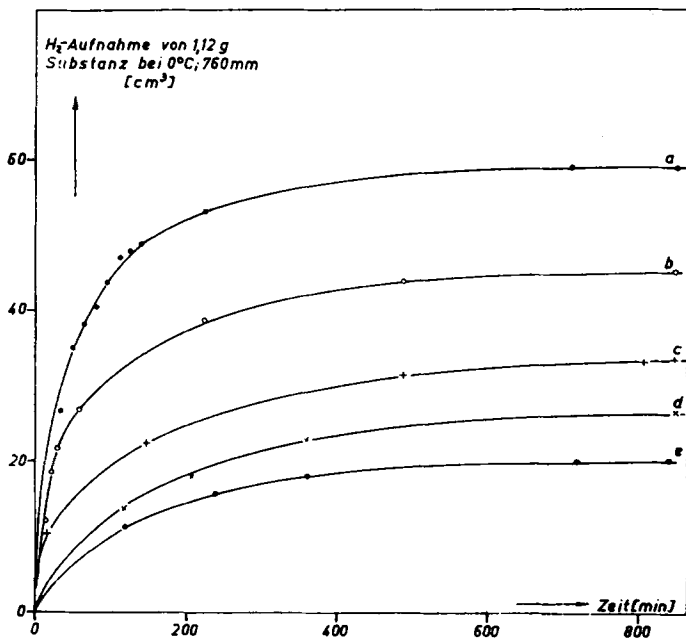


Abb. 3. Gang der Hydrierung bei einer Reihe polymerhomologer Poly-bismethylen-tetramethylen-diamine in Benzol mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkatalysator (5%ig auf Bariumsulfat)

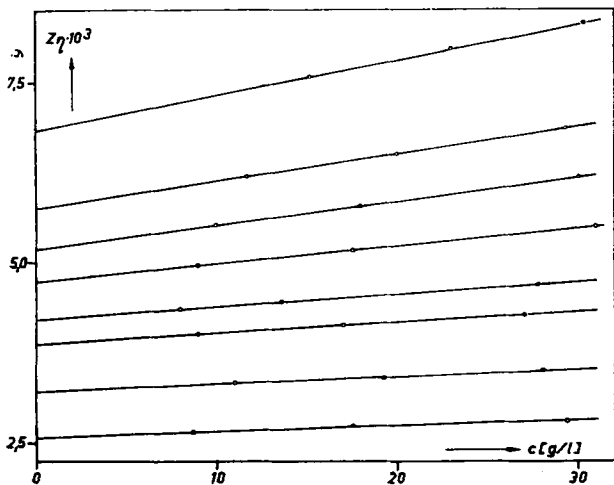


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl $Z\eta$ von Lösungen verschiedener löslicher Poly-bismethylen-tetramethylen-diamine

Aus den Messungen kann unter Anwendung der Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung $Z\eta = K \cdot \bar{M}^{0,5}$ mathematisch die Größe der Konstante K ermittelt werden. Die folgende Tabelle 11 gibt die erhaltenen Werte im Vergleich mit den nach der Staudinger-schen Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung sich ergebenden K_m -Werten wieder:

Tabelle 11. Proportionalitätsfaktor der Viskositätsmolekulargewichtsbeziehung bei Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen:

$$1. Z\eta = K_m \cdot \bar{M} \quad (\text{nach H. Staudinger}^{12})$$

$$2. Z\eta = K \cdot \bar{M}^{0,5} \quad (\text{nach W. Kuhn}^{13})$$

Molgewicht*)	$Z\eta$	$K_m \cdot 10_8$	$K \cdot 10^4$
415	0,002575	6,20	1,24
670	0,003870	5,78	1,25
970	0,004250	4,88	1,24
1250	0,004250	3,40	1,20
1450	0,004715	3,25	1,24
1830	0,005190	2,84	1,21
2600	0,005750	2,21	1,13
3700	0,006850	1,85	1,13

*) Das Molgewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Diese Gegenüberstellung zeigt die Gültigkeit der Exponentialfunktion.

4) Untersuchungen an den festen Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen

α) Chlor- und Acethydrat (vgl. Formel (20) und (21), Seite 97)

Dieselben werden analog den entsprechenden Salzen des Bismethylen-hexamethyldiamins (vgl. Seite 124) gewonnen. Es handelt sich ebenfalls um Produkte zäher Konsistenz.

$H_2C=N-(CH_2)_4-N=CH_2$:	Ber. N 15,14	Cl 38,32
HCl	HCl	Gef. N 15,65, 15,60
		Cl 39,00, 38,78
$H_2C=N-(CH_2)_4-N=CH_2$:	Ber. N 12,07	Ac 50,84
HAc	HAc	Gef. N 12,85, 12,60
		Ac 50,99, 51,25

Diese Verbindungen erwiesen sich als sehr labil. Durch Wasser oder einfaches Stehen an der Luft werden sie hydrolysiert. Nach dem erneuten Auftrocknen ist sowohl der Stickstoffgehalt als auch der Gehalt an Säurerest angestiegen und hat sich demjenigen des entsprechenden Salzes des Tetramethyldiamins genähert.

Eine quantitative Regenerierung des Poly-bismethylen-tetramethyldiamins aus seinen sauren Lösungen erweist sich auf Grund dieser Instabilität als nicht möglich.

β) N,N'-Dimethyl-tetramethyldiamin (vgl. Formel (22) Seite 98)

11,2 g (= $\frac{1}{10}$ Grundmol) Poly-bismethylen-tetramethyldiamin wurden wie bei der Darstellung des N,N'-Dimethyl-hexamethyldiamins (Seite 125) beschrieben, mit Zinkstaub und Salzsäure bzw. Essigsäure behandelt. Nach Aufarbeiten des Ansatzes konnten hier 8,1 g einer bei 166–168° C unter Normaldruck und bei 51,5° C bei 12 mm übergehenden, farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

$C_6H_{16}N_2$:	Ber. C 61,97	H 13,89	N 24,14
	Gef. C 61,73, 61,78	H 13,53, 13,73	N 24,34, 24,34
$C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl$:	Ber. C 38,07	H 9,60	N 14,81 Cl 37,52
	Gef. C 38,27, 38,39	H 9,09, 9,18	N 14,92 Cl 37,76
$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$:	Ber. C 54,51	H 6,10	N 7,07
	Gef. C 54,43, 54,26	H 5,85, 5,99	N 6,94, 7,01

N,N'-Dibenzolsulfonyl-dimethyl-tetramethyldiamin zeigte einen Schmelzpunkt von 151–152° C

γ) Kryoskopische Messungen (vgl. Seite 98)

Die niedermolekularen, viskosen Poly-bismethylen-tetramethyldiamine lösen sich, außer in Benzol und Äther, auch in Phenol und in Alkoholen. Die höhermolekularen, festen Produkte lösen sich leicht in Phenol, nicht dagegen in niederen Alkoholen und in den höheren von Butanol an erst beim Erhitzen auf über 120° C. Höher konzentrierte Lösungen in höheren Alkoholen zeigen beim längeren Stehen in der Kälte unter Wiederbildung höherer Polymerer die Tendenz zur Gallertbildung.

Kryoskopische Messungen an Lösungen von Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen verschiedener Molekülgröße ergaben folgende Werte:

Tabelle 12. Molekulargewichte von Poly-bismethylen-tetramethyldiaminen verschiedener Molekülgröße, gemessen in Benzol, Phenol und Cetylalkohol

$(C_6H_{12}N_2)_n$ Ber. N = 25,02; $M_{gr.} = 112$

Lösungsmittel	E	Konzentration g/1000 g Lösungsmittel	dt	Mol.-Gew.
1. Produkt: Benzol	5,07	10,03	0,124°	410
		20,28	0,236°	436
Phenol	7,27	4,60	0,353°	95
		9,16	0,672°	99
Cetylalkohol .	6,00	5,33	0,072°	444
		13,25	0,187°	425
–2 Std.; 160° C			0,348°	228
–4 Std.; 160° C			0,418°	190
2. Produkt: Benzol	5,07	11,08	0,031°	1810
		20,50	0,060°	1730
Phenol	7,27	5,21	0,382°	99
		11,16	0,834°	97
Cetylalkohol .	6,00	41,30	–	–*)
–2 Std.; 160° C			0,323°	768
–4 Std.; 160° C			0,525°	473
–6 Std.; 160° C			0,932°	265
–8 Std.; 160° C			1,240°	200

*) Produkt Nr. 2 löste sich in Cetylalkohol erst nach ca. 2 Std. Behandlung bei 160° C vollständig.

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Lösungsmittel	E	Konzentration g/100 g Lösungsmittel	dt	Mol.-Gew.
3. Produkt: Benzol	5,07	—	—	—**)
Phenol	7,27	5,95	0,436°	99
		11,12	0,837°	97
Cetylalkohol .	6,00	61,37	—	—***)
—4 Std.; 160° C			0,308°	1200
—6 Std.; 160° C			0,531°	694
—8 Std.; 160° C			0,708°	520
—10 Std.; 160° C			1,228°	299

**) Produkt Nr. 3 war ein amorphes, festes Poly-bismethylen-tetramethylendiamin und als solches in Benzol nicht löslich.

***) Produkt Nr. 3 löste sich in Cetylalkohol erst nach ca. 4 Std. Behandlung bei 160° C vollständig.

Die Verbindungsbildung beim Lösen in Phenol wurde durch kryoskopische Messungen an Systemen des Bismethylenkörpers und Phenols bekannter Zusammensetzung in Benzol nachgewiesen.

Tabelle 13. Messungen an Systemen des Poly-bismethylen-tetramethylendiamins und Phenols in Benzol

Ein- waage g/l	hiervon waren:		theoret. dt		dt gef.
	Phenol g/l	(C ₆ H ₁₂ N) _x g/l	ohne Reaktion	bei Bindung von 4 Molen Phenol	
4,89	3,81	1,08	0,206 = 0,255° 0,049	0,010 = 0,059° 0,049	0,063°
9,93	7,74	2,19	0,404 = 0,502° 0,098	0,025 = 0,123° 0,098	0,120°
5,69	4,78	0,91	0,258 = 0,302° 0,044	0,093 = 0,137° 0,044	0,139°
11,54	9,62	1,92	0,518 = 0,607° 0,089	0,171 = 0,260° 0,089	0,259°

Das Phenolprodukt wurde analog der entsprechenden Verbindung des Hexamethylen-diamins hergestellt (vgl. Seite 127).

C₁₈H₂₄O₂N₂: Ber. C 71,95 H 8,06 N 9,33 M = 300,2

Gef. C 72,32 H 7,91 N 9,02 M = 275 (kryoskop. in Benzol)

C 72,38 H 7,72 N 8,92 M = 271

8) Tetramethylen-bis-iminomethansulfosäure (vgl. Formel (23), Seite 98)

11,2 g ($= \frac{1}{10}$ Mol, bezogen auf N,N'-Bismethylen-tetramethylen-diamin) Poly-bismethylen-tetramethylen-diamin werden in wasserfreiem Äthanol aufgeschlämmt, die Aufschlammung mit Schwefeldioxyd gesättigt, dann etwas mehr als die zur Bildung von $\frac{2}{10}$ Mol schwefliger Säure nötige Menge Wasser zugefügt und der Ansatz etwa 12 Stunden geschüttelt. Nun wird die dreifache Menge Äther zugesetzt, um geringe Anteile gelösten Reaktionsproduktes auszufällen, abgetrennt, mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist eine weiße, feinkristalline, wasserlösliche Substanz, die bei ca. 125° C sublimiert und sich oberhalb 140° unter Verfärbung zersetzt.

$C_6H_{16}O_6N_2S_2$: Ber. C 26,06 H 5,84 N 10,14
Gef. C 26,19, 26,11 H 6,36, 6,31 N 10,41, 10,15

Die Darstellung der Verbindung aus den syrupösen Poly-bismethylen-tetramethylen-diaminen gestaltete sich analog den Umsetzungen von cycl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazol bzw. von cycl.-Tetramethylen-tetra-hexahydropyrimidin mit H_2SO_3 (vgl. Seiten 111 und 113).

Aus der Bis-iminomethansulfosäure kann durch genaue Neutralisation mit methylalkoholischer Kalilauge in methanolischer Aufschlammung mit etwa 90%iger Ausbeute das Kaliumsalz als weiße, feinkristalline Substanz, die bei 152–155° C unter Gelbfärbung schmilzt, erhalten werden.

$C_6H_{14}O_6N_2S_2K_2$: Ber. C 20,43 H 4,00 N 7,95
Gef. 20,51, 20,61 CH 4,11, 4,30 N 7,99, 7,76

e) Tetramethylen-bis-iminoessigsäurenitril (vgl. Formel (24), Seite 98)

38,0 g ($= \frac{1}{10}$ Mol) des Kaliumsalzes der Hexamethylen-bis-iminomethansulfosäure werden in ca. 150 ccm Wasser gelöst, 13,0 g ($= \frac{2}{10}$ Mol) Kaliumcyanid in 10 ccm Wasser zugefügt, ca. 48 Stunden stehengelassen und dann mit etwa 200 g Pottasche ausgesalzen. Hierbei fällt ein öliges Produkt an, das jedoch beim Abkühlen im Kühlschrank zu einer festen Substanz erstarrt, abgetrennt, mit Benzol und Petroläther gewaschen und aus ersterem umkristallisiert wird. Ausbeute beträgt zwischen 85–90%, Schmp. 58–59° C. Zur Identifizierung wird durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine ätherische Lösung das Hydrochlorid hergestellt, welches eine weiße, feinkristalline Substanz ist, die sich oberhalb 120° C zersetzt.

$C_8H_{14}N_4 \cdot 2HCl$: Ber. C 40,16 H 6,74 N 23,44 Cl 29,66
Gef. C 40,35, 40,66 H 6,88, 6,86 N 23,13, 23,27 Cl 29,53, 29,38

Derselbe Ansatz kann auch mit den Salzen des Bismethylen-tetramethylen-diamins und Kaliumcyanid durchgeführt werden. Auch hier erhält man mit guter Ausbeute das Tetramethylen-bis-iminoessigsäurenitril.

ζ) Tetramethylen-bis-iminoessigsäure (vgl. Formel (25), Seite 98)

Die Verseifung erfolgt analog der des Hexamethylen-bis-iminoessigsäurenitrils (vgl. Seite 127). Die Säure wird als weißes, pulveriges Produkt erhalten, das abgetrennt und aus Wasser umkristallisiert wird. Ausbeute 57,0 g ($= 85\%$ d. Th.), Schmp. 258–259° C.

$C_8H_{16}O_4N_2$: Ber. C 47,03 H 7,90 N 13,72
Gef. C 47,24, 47,20 H 8,02, 8,06 N 13,53, 13,43

d) Poly-bismethylen-hexamethylendiamin (vgl. Formel (26) u. (35), Seite 99 u. 102)

1) Darstellung

Zu einer Lösung von 58,0 g ($= \frac{1}{2}$ Mol) Hexamethylendiamin in 1160 ccm destilliertem Wasser werden unter Eiskühlung und gutem Rühren 400 ccm einer ca. 30%igen Formalinlösung (3facher Überschuß) zugetropft. Es scheidet sich momentan ein weißes, flockiges Produkt aus. Nach Zugabe des Formalins bleibt die Reaktionslösung 2 Stunden stehen. Dann wird auf einer Nutsche abgetrennt, scharf abgeseigt, mehrmals mit ca. 60° C warmem Wasser gewaschen. Das Produkt wird mit Methanol und Äther jeweils 2 Stunden am Soxhlet extrahiert und dann bei 70° C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 66,0 g ($= 94\%$ d. Th.).

(C₈H₁₆N₂)_x: Ber. C 68,50 H 11,51 N 19,99
 Gef. C 68,86, 68,61 H 11,52, 11,47 N 19,94, 19,90

Formaldehydbestimmung:

Eine Probe der Substanz wurde mit der 200fachen Menge 28%iger Schwefelsäure auf 200–220° C erhitzt, wobei der Formaldehyd abgespalten und durch Abdestillieren von 5mal 30 ccm Destillat übergetrieben wird. Die abdestillierte Flüssigkeit wurde laufend ergänzt. Im Destillat wurde der Formaldehyd nach der Methode von Blank und Finkenbeiner²⁰⁾ bestimmt.

E = 0,9942 g	ergeben theoretisch	0,422 g CH ₂ O
	gefunden wurden	0,403 g CH ₂ O
E = 1,0200 g	ergeben theoretisch	0,435 g CH ₂ O
	gefunden wurden	0,460 g CH ₂ O

Führt man den oben geschilderten Ansatz statt in Wasser in Alkohol unter Verwendung von konzentrierteren Hexamethylendiaminlösungen (statt 5% ca. 20%) und mit alkoholischer Formalinlösung bei sehr langsamem Formalinzusatz und unter sorgfältiger Kühlung aus, so macht man die Beobachtung, daß das Reaktionsgemisch über einige Zeit völlig klar bleibt, um nur langsam, beim Erwärmen schneller, zu einer klaren Gallerte zu erstarren.

2) Chlor- und Acethydrat (vgl. Formel (29) u. (30), Seite 99/100)

Poly-bismethylen-hexamethylendiamin wird in kleinen Portionen in eisgekühlter Salzbzw. Essigsäure gelöst. Durch Abdampfen im Vakuum bei ca. 50° C erhält man die entsprechenden Salze als Produkte zäher Konsistenz.

H ₂ C=N--(CH ₂) ₆ —N=CH ₂ :	Ber. N 13,27	Cl 33,60
HCl	HCl	Gef. N 13,39, 13,56 Cl 32,88, 33,06
H ₂ C=N--(CH ₂) ₆ —N—CH ₂ :	Ber. N 10,77	Ac 45,37
HAc	HAc	Gef. N 11,18, 11,16 Ac 44,82

Die Salze des Bismethylen-hexamethylendiamins sind gegenüber hydrolytischen Einflüssen relativ stabil. Es ist möglich, aus nicht zu verdünnten Lösungen des Poly-bismethylen-hexamethylendiamins in Säuren dasselbe durch Fällen mit Natronlauge nahezu quantitativ zurückzugewinnen.

²⁰⁾ O. Blank u. H. Finkenbeiner, Ber. dtsch. chem. Ges. **31** (1898) 2979, **32** (1899) 2141; W. Fresenius u. L. Grünhut, Z. analyt. Chem. **44** (1905) 13.

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

Umfällung aus 1 n Salzsäure (durch Neutralisation mit NaOH):

gelöst: 1,0040 g von N = 19,94% (ber. 19,99% N)
19,68%

gefällt: 0,9390 g von N = 19,99%

Umfällung aus 1 n Essigsäure (durch Neutralisation mit NaOH):

gelöst: 1,0402 g von N = 19,94% (ber. 19,99% N)
19,68%

gefällt: 0,9065 g von N = 19,84%

3) N,N'-Dimethyl-hexamethylendiamin (vgl. Formel (31), Seite 100)

14,0 g (= $\frac{1}{10}$ Grundmol) Poly-bismethylen-hexamethylendiamin werden in kleinen Portionen unter Eiskühlung in konzentrierter Salzsäure gelöst und unter mechanischem Rühren nach und nach 80 g Zinkstaub eingetragen. Der Ansatz bleibt 24–48 Stunden stehen. Dann wird unter Kühlung solange festes Kaliumhydroxyd zugefügt, bis das zunächst ausfallende Zinkhydroxyd weitgehend wieder in Lösung geht. Die abgeschiedene, freie Base wird mit Wasserdampf überdestilliert, aus dem Destillat durch Kaliumhydroxydzusatz erneut abgeschieden, abgetrennt und mit mehrmals erneutem Kaliumhydroxyd getrocknet. Bei der Rektifikation ergeben sich 9,8 g (= 70% d. Th.) der unter Normaldruck bei 208–210° C übergehenden Base. Die Base wurde anhand ihrer Benzolsulfonylverbindung ($F_p = 181,5^\circ \text{C}$) charakterisiert.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$: Ber. C 66,59 H 13,98 N 19,43
Gef. C 66,31, 66,43 H 13,73, 13,71 N 19,11, 19,05
 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$: Ber. C 56,56 H 6,65 N 6,60
Gef. C 56,45, 56,33 H 6,35, 6,38 N 6,62, 6,81

4) Kryoskopische Messungen (vgl. Seite 100)

Tabelle 14. Molekulargewichte des Reaktionsproduktes von Hexamethylendiamin und Formaldehyd in Phenol, Dekanol und Cetylalkohol

$(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2)_n$ ber. 19,99% N; $M_{gr.} = 140$

Lösungsmittel	E	Konzentration g/1000 g Lösungsmittel	dt	Mol.-Gew.
Phenol	7,27	6,72	0,400°	122
		13,63	0,802°	121
		20,76	1,265°	119
Dekanol (mit Petroläther gefälltes Produkt zeigt 20,05% N)	4,08	2,50	0,074°	138
		4,80	0,148°	132
		6,18	0,198°	127
		8,84	0,264°	137
		15,30	0,376°	166
		20,17	0,407°	202
		24,06	0,457°	215
Cetylalkohol (mit Petroläther gefälltes Produkt zeigt 19,71% N)	6,00	1,92	0,084°	139
		3,66	0,152°	146
		5,23	0,225°	141
		10,51	0,333°	192
		15,87	0,436°	218

Zur Prüfung des Lösungsvorganges wurden auch kryoskopische Messungen an Systemen des Bismethylenkörpers und Phenol bzw. Alkoholen bekannter Zusammensetzung in Benzol vorgenommen.

Tabelle 15. Messungen an Systemen des Poly-bismethylen-hexamethylen-diamins und Phenols resp. höheren Alkoholen auf kryoskopischem Wege in Benzol

Benzol g	Einwaage an:		theoret. dt		gef. dt
	Lösungs- mittel g	(C ₈ H ₁₆ N ₂) _x g	ohne Reaktion	bei Bildung einer Additionsverbdg.*)	
Lösungsmittel = Heptanol					
22,0237	0,1767	0,0156	0,350 0,026 = 0,376°	0,299 0,026 = 0,325°	0,324°
22,0625	0,3240	0,0286	0,641 0,047 = 0,688°	0,547 0,047 = 0,594°	0,567°
22,1937	0,4859	0,0429	0,977 0,070 = 1,047°	0,816 0,070 = 0,886°	0,829°
Lösungsmittel = Undekanol					
17,7100	0,0992	0,0162	0,165 0,033 = 0,198°	0,099 0,033 = 0,132°	0,149°
17,8870	0,2262	0,0370	0,372 0,075 = 0,447°	0,222 0,075 = 0,297°	0,308°
18,0513	0,3470	0,0568	0,568 0,114 = 0,682°	0,339 0,114 = 0,453°	0,422°
Lösungsmittel = Cetylalkohol					
22,0439	0,1090	0,0126	0,104 0,021 = 0,125°	0,062 0,021 = 0,083°	0,085°
22,1072	0,2089	0,0242	0,198 0,040 = 0,238°	0,118 0,040 = 0,158°	0,180°
22,1911	0,3416	0,0391	0,322 0,064 = 0,386°	0,195 0,064 = 0,259°	0,265°
Lösungsmittel = Phenol*)					
17,7717	0,0662	0,0171	0,201 0,035 = 0,236°	0,062*) 0,035 = 0,097°	0,100°
17,9634	0,1324	0,0342	0,397 0,069 = 0,466°	0,122*) 0,069 = 0,191°	0,186°
18,1551	0,1986	0,0513	0,591 0,102 = 0,693°	0,183*) 0,102 = 0,285°	0,264°
18,3468	0,2648	0,0684	0,778 0,135 = 0,913°	0,239*) 0,135 = 0,374°	0,342°

*) Beim Phenol wurden neben zwei Molen Phenol, die zur Verbindungsbildung (vgl. Anmerkung Seite 86) verbraucht wurden, offensichtlich zwei weitere Molekeln salzartig an die NH-Gruppen derselben gebunden.

Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd

Das Phenolderivat wurde wie folgt isoliert:

14,0 g ($= \frac{1}{10}$ Grundmol) Poly-bismethylen-hexamethylendiamin werden mit 65,5 g (0,5 Mol Überschuß) Phenol unter gelindem Erwärmen gelöst, die resultierende zähe Masse in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert, auf ca. 50 ccm eingengt und in 500 ccm Petroläther eingegossen. Das zähflüssige, gelbe Produkt wird in dieser Weise 3–4 mal umgefällt und dann im Vakuum bei 50° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es empfiehlt sich im Laufe der Umfällungen die Benzollösung einmal mit 50 ccm n/2 Natronlauge und mehrfach mit Wasser auszuschütteln, um überschüssiges Phenol restlos zu entfernen.

$C_{20}H_{28}O_2N_2$: Ber. C 73,15 H 8,57 N 8,53 M = 328,2
Gef. C 73,40 H 8,75 N 8,35, 8,22 M = 315, 311 (kryoskop. in Benzol)

5) Hexamethylen-bis-iminomethansulfosäure (vgl. Formel (32), Seite 101)

14,0 g ($= \frac{1}{10}$ Grundmol) Polybismethylen-hexamethylendiamin werden in ca. 250 ccm mit Wasser gesättigtem Äther aufgeschlämmt und bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach ca. 20 Minuten ist das Produkt vollständig in eine leicht wasserlösliche Substanz übergegangen, die durch Filtration abgetrennt, mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 40° C getrocknet wird. Zur Reinigung wird sie in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Ausbeute 24,2 g ($= 79\%$ d. Th.). Das Produkt ist weiß, feinkristallin, sublimiert bei 135° C und zersetzt sich oberhalb 155° C.

$C_8H_{20}O_6N_2S_2$: Ber. C 31,55 H 6,62 N 9,21
Gef. C 32,06, 31,96 H 7,25, 7,28 N 9,45, 9,30

Durch genaue Neutralisation in methanolischer Aufschlämmung mit methylalkoholischer Kalilauge kann in ca. 90%iger Ausbeute das Kaliumsalz erhalten werden. Weiße, feinkristalline Substanz. Schmelzpunkt 170–173° C (unter Zersetzung).

$C_8H_{18}O_6N_2S_2K_2 \cdot 2H_2O$: Ber. C 23,05 H 5,32 N 6,73
Gef. C 22,57, 22,84 H 5,03, 5,05 N 6,60, 6,47

6) Hexamethylen-bis-iminoessigsäurenitril (vgl. Formel (33), Seite 101)

38,0 g ($= \frac{1}{10}$ Mol) des Kaliumsalzes der Hexamethylen-bis-iminomethansulfosäure werden in ca. 150 ccm Wasser gelöst, 13,0 g ($= \frac{2}{10}$ Mol) Kaliumcyanid in 10 ccm Wasser zugefügt, ca. 48 Stunden stehen gelassen und dann mit etwa 200 g Pottasche ausgesalzen. Hierbei fällt ein öliges Produkt an, das sich, beim Versuch es zu destillieren, oberhalb 180° C, ohne überzugehen, zersetzt. Ausbeute ca. 15,0 g ($= 90\%$ d. Th.). Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine trockene ätherische Lösung wird das Hydrochlorid erhalten. Dieses ist, im Vakuum über Blaugel getrocknet, ein zweifaches Hydrat. Weiße, feinkristalline, beim Erhitzen zersetzliche Substanz.

$C_{10}H_{18}N_4 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$: Ber. C 39,59 H 7,97 N 18,49
Gef. C 39,82, 39,66 H 8,13, 8,09 N 18,66, 18,71

7) Hexamethylen-bis-iminoessigsäure (vgl. Formel (34), Seite 101)

64,6 g ($= \frac{1}{3}$ Mol) des Hexamethylen-bis-iminoessigsäurenitrils werden mit 140,0 g Bariumhydroxyd in 2250 ccm Wasser 12–15 Stunden am Rückfluß gekocht, das Barium mit 4 n Schwefelsäure gefällt und die bariumfreie Lösung im Vakuum eingengt, wobei in reicher Menge ein weißes, pulveriges Produkt ausfällt, das abgetrennt und aus Wasser umkristallisiert wird. Ausbeute 65,3 g ($= 85\%$ d. Th.), Schmp. 268–271° C.

$C_{10}H_{20}O_4N_2$: Ber. C 51,68 H 8,68 N 12,07
 Gef. C 51,64, 51,60 H 8,46, 8,44 N 12,41, 12,42

8) *Poly-bismethylen-octamethyldiamin* (vgl. Formel (27), Seite 99)

Die Darstellung erfolgt wie diejenige des Poly-bismethylen-hexamethyldiamins (vgl. Seite 124).

$(C_{10}H_{20}N_2)_x$: Ber. C 71,37 H 11,98 N 16,65
 Gef. C 71,52 H 12,05 N 16,44, 16,58

9) *Poly-bismethylen-decamethyldiamin* (vgl. Formel (28), Seite 99)

Die Darstellung erfolgt wie diejenige des Poly-bismethylen-hexamethyldiamins (vgl. Seite 124).

$(C_{12}H_{24}N_2)_x$: Ber. C 73,41 H 12,32 N 14,27
 Gef. C 73,62 H 12,27 N 14,45, 14,20

4. *Kondensat aus Hexamethyldiamin und Acetaldehyd* (vgl. Anmerkung Seite 94)

a) Darstellung

34,8 g ($= \frac{3}{10}$ Mol) Hexamethyldiamin werden in 250 ccm Benzol gelöst, die Lösung auf 5° C gekühlt und dann unter Rühren 140 ccm einer 19%igen Acetaldehydlösung in Benzol ($= 7,1$ g) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 48 Stunden bei 5° C stehen gelassen, wobei sich eine rötliche, schwere Schicht am Boden des Gefäßes abscheidet. Dann wird durch Kochen in der Umlaufdestille über Natronkalk das Reaktionswasser abgetrennt, mit Aktivkohle zur Entfernung der rötlichen Färbung behandelt und endlich das Benzol im Vakuum bei 40° C abgedampft. Es hinterbleibt ein nahezu farbloses, zähviskoses Öl, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 46,5 g ($= 92,3\%$ d. Th.).

$(C_{10}H_{20}N_2)_3$: Ber. C 71,36 H 11,99 N 16,65 M = 504,5
 Gef. C 71,00 H 11,56 N 16,93 M = 488 (kryoskop. in Benzol)
 C 71,37 H 11,97 N 16,89 M = 468

b) *N,N'-Diäthyl-hexamethyldiamin*

Eine Probe des obigen Kondensates wird unter guter Kühlung und Rühren in kleinen Portionen in eisgekühlter konzentrierter Salzsäure gelöst und langsam Zinkstaub zugesetzt. Nach 48stündigem Stehen wird filtriert, dem Filtrat unter Kühlung festes Kaliumhydroxyd zugesetzt, die ausgeschiedene ölige Flüssigkeit abgetrennt, mit Äther am Extraktor aufgelöst und das Extrakt mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Bei der Destillation unter 12 mm Druck geht zwischen 90–100° C eine klare Flüssigkeit über. Ausbeute ca. 70%. Beim Umsatz mit Benzolsulfochlorid und Auftrennung des Reaktionsproduktes zeigt es sich, daß die Base zu ca. 70% aus Hexamethyldiamin und 30% N,N'-diäthylhexamethyldiamin besteht. Das Dibenzolsulfonylderivat des letzteren schmilzt bei 175–78° C.

$C_{22}H_{32}O_4N_2S_2$: Ber. C 58,38 H 7,12 N 6,19
 Gef. C 57,72 H 6,99 N 6,21, 6,17

5. Kondensat aus Hexamethyldiamin und Benzaldehyd (vgl. Seite 92)

a) Bisbenzyliden-hexamethyldiamin

11,6 g ($= \frac{1}{10}$ Mol) Hexamethyldiamin werden in 25 ccm Wasser gelöst, zu dieser Lösung 21,2 g ($= \frac{2}{10}$ Mol) Benzaldehyd in 20 ccm Äthanol zugetropft, nach etwa 6 Stunden das entstandene gelbliche Öl abgetrennt, mit Äther aufgenommen, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Das Öl wird im Vakuum bei ca. 80° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es war auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar.

$C_{20}H_{24}N_2$: Ber. C 82,19 H 8,23 N 9,58 M = 292,3
Gef. C 82,33 H 8,65 N 9,47 M = 268, 284 (kryoskop. in Benzol)

b) N,N'-Dibenzyl-hexamethyldiamin

2,91 g ($= \frac{1}{100}$ Mol) Bisbenzyliden-hexamethyldiamin werden in ca. 30 ccm trockenem Äthanol gelöst, die Lösung zusammen mit 0,135 g Platinkatalysator in einem Schüttelhydrierapparat hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach ca. 4 Stunden beendet und entsprach der Theorie. Dann wird der Katalysator durch Zentrifugieren abgetrennt, der alkoholischen Lösung zur Neutralisation konz. Salzsäure zugesetzt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit ca. 20 ccm Wasser aufgenommen, viel festes Kaliumhydroxyd zugefügt, das abgeschiedene ölige Produkt abgetrennt, mit Äther im Kutschner-Steudel-Extraktor aufgenommen, das Extrakt mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und der Äther im Vakuum abgedampft. Es hinterblieben 2,72 g eines leicht gelblichen Öles, aus dem durch Destillation im Vakuum unter 12 mm eine bei 215° C übergehende Flüssigkeit isoliert werden konnte. Das Produkt wurde über seine Dibenzolsulfonylverbindung ($F_p = 107-108^\circ C$) identifiziert.

$C_{32}H_{36}O_4N_2S_2$: Ber. C 66,58 H 6,29 N 4,86
Gef. C 66,76, 67,04 H 6,07, 6,14 N 4,76, 4,68

c) Die Umsetzung mit Diphenylketen

2,92 g ($= \frac{1}{100}$ Mol) Bisbenzyliden-hexamethyldiamin werden in ca. 35 ccm trockenem Äther gelöst, die Lösung mit einem geringen Überschuß an 10%iger Ketenlösung in Petroläther versetzt, 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gekocht und der Äther-Petroläther im Vakuum abgedampft. Der teils ölige, teils feste Rückstand wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, wobei ein Teil in Lösung geht und ein festes, weißes Produkt hinterbleibt. Aus dem Filtrat können mit viel Petroläther weitere Anteile erhalten werden. Ausbeute 1,8 g ($= 26\%$ d. Th.). Das Produkt ist löslich in Benzol, Chloroform, wenig Äther, Aceton und Alkohol. Aus letzterem umkristallisiert zeigt es einen $F_p = 173-174^\circ C$.

$C_{18}H_{24}O_2N_2$: Ber. C 84,66 H 6,52 N 4,12 M = 680,4
Gef. C 84,95 H 6,88 N 4,29 M = 674 (kryoskop. in Benzol)
C 85,18 H 6,91 N 4,46 M = 649

Durch 24stündiges Kochen mit 2 n Salzsäure am Rückfluß kann das Produkt zersetzt und aus den Rückständen durch Extraktion mit Äther die bei 147–149° C schmelzende Diphenylelessigsäure gewonnen und durch Titration bzw. Analyse identifiziert werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Staudinger, danke ich an dieser Stelle herzlich für die wertvollen Anregungen, sein großes Interesse und für die großzügige Förderung, die er dieser Arbeit stets angedeihen ließ.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg bei Bonn, wird für die Zurverfügungstellung von Apparaten an das Staatliche Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie recht herzlich gedankt. Diese Hilfsmittel förderten auch diese Arbeit wesentlich.

Den Direktionen der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, der Farbwerke Hoechst und der Farbwerke Bayer, Leverkusen, wird für die Unterstützung der Arbeit durch kostenlose Überlassung verschiedener Chemikalien herzlich gedankt.