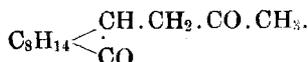


212. P. Duden und R. Lemme: Ueber das 2.5-Hexandiol und seine Umwandlungsproducte.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. März 1902.)

Vor Kurzem beschrieb der Eine von uns in diesen Berichten<sup>1)</sup> ein  $\gamma$ -Diketon der Camphergruppe, den Acetonylisocampher:



Da wir bei der Reduction und Weiterbearbeitung dieser Verbindung auf gewisse Schwierigkeiten stiessen, erschien es uns wünschenswerth, die fraglichen Reactionen zunächst beim einfachsten Repräsentanten dieser Körperklasse, dem Acetylaceton, durchzuarbeiten, das jetzt nach der von L. Knorr aufgefundenen Methode<sup>2)</sup> ein leicht zugängliches Material ist. Wir haben deshalb im Einverständnis mit Hrn. Professor Knorr, der zur Zeit mit Untersuchungen des Acetylacetons in anderer Richtung beschäftigt ist, die Reduction dieses Diketons ausgeführt und theilen die Ergebnisse der Versuche in Folgendem kurz mit<sup>3)</sup>.

*2.5-Hexandiol.*

Die Reduction des Acetylacetons lässt sich trotz der Alkaliempfindlichkeit<sup>4)</sup> dieser Verbindung in befriedigender Weise ausführen, wenn man mit Natriumamalgam in der Kälte und unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure arbeitet. Nach beendeter Reduction entzieht Aether der mit Ammoniumsulfat abgesättigten Lösung das 2.5-Hexandiol, das durch einmalige Destillation im Vacuum rein erhalten wird. Die Ausbeute beträgt bei der Verarbeitung grösserer Mengen ca. 70 pCt. der Theorie und lässt sich bei kleineren Versuchen bis 80 pCt. steigern. Der Verlust dürfte hauptsächlich durch die grosse Wasserlöslichkeit der Verbindung verursacht sein.

0.3608 g Sbst.: 0.8040 g CO<sub>2</sub>, 0.3286 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.01, H 11.86.

Gef. » 60.78, » 12.05.

Volumgewicht  $d_4^{20}$  . . . . . 0.9610.

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . . . 1.4475.

Molekularrefraction  $M_{Na}$ . Ber. 32.76. Gef. 33.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3054 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1219 [1900].

<sup>3)</sup> Ueber die experimentellen Einzelheiten, vergl. R. Lemme, Inaug.-Diss., Jena 1902.

<sup>4)</sup> Vgl. Thomas Gray, Inaug.-Diss., Jena 1901, S. 10.

Farbloses Oel von Glycerinconsistenz. Sdp. 216—218° bei 750 mm (F. g. i. D.), 120—122° bei 12 mm Druck. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser; wird durch Pottasche, Aetznatron u. s. w. aus seiner wässrigen Lösung ausgesalzen. Mit Wasserdampf ist es beträchtlich flüchtig.

Aus einer Lösung von 2 g 2.5-Hexandiol in 16 g Wasser hinterblieben nach dem Eindampfen in der Platinschale 0.27 g 2.5-Hexandiol.

Essigsäureanhydrid verwandelt das 2.5-Hexandiol in das *Diacetat*, eine leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die nach dem Abtreiben des überschüssigen Anhydrids den Sdp. 230° zeigt.

0.2541 g Stbst.: 0.5526 g CO<sub>2</sub>, 0.2070 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.40, H 8.91.

Gef. » 59.31, » 9.11.

Das 2.5-Hexandiol hat bereits Wurtz in Händen gehabt, der es aus dem Diallyldihydrojodid dargestellt und als Diallyldihydrat beschrieben hat<sup>1)</sup>. Die Oxydation dieser Verbindung wurde von Sorokin<sup>2)</sup> und Wolfrum<sup>3)</sup> untersucht.

Das durch Reduction des Acetylacetons erhaltene Präparat ist ein Gemisch der Racem- und der Meso-Form, wie sich aus dem Verhalten des 2.5-Dibromhexans (s. unten) ergibt. Eine Trennung der beiden Stereoisomeren gelang uns nicht. Auch in Aether-Kohlensäureschnee verwandelt sich das Präparat nur in eine zähe Masse, ohne dass sich Krystalle abscheiden liessen.

Wir haben das leicht zugängliche 2.5-Hexandiol benutzt, um einige Verbindungen der Reihe C<sub>6</sub> darzustellen und näher zu charakterisiren, die auf anderen Wegen weniger bequem zu erhalten sind. So verwandelt verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen das Glykol leicht und glatt in das *Dimethyltetrahydrofuran*, eine leicht bewegliche, ligroinartige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Sdp. 92—94°. Sie bleibt auch in Aether-Kohlensäureschnee dünnflüssig.

0.2125 g Stbst.: 0.5602 g CO<sub>2</sub>, 0.2294 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 71.90, » 12.08.

Ein von Wurtz aus Diallyldihydrojodid und Silberoxyd in complexer Reaction erhaltenes und als Diallylmonohydrat oder Pseudo-hexylenoxyd<sup>4)</sup> bezeichnetes Präparat dürfte mit der Verbindung aus Acetylaceton identisch sein.

1) Ann. d. Chem. 3, 166. 2) Journ. für prakt. Chem. 23, 28.

3) Inaug.-Diss., Leipzig 1890.

4) Vergl. Ann. d. Chem. 303, 182. Ann. chim. phys. [4] 3, 129 und [6] 16, 200. Bull. soc. chim. 15, 233.

Das Dimethyltetrahydrofurfuran zeigt sehr schön die Fähigkeit zahlreicher Sauerstoffverbindungen<sup>1)</sup>, mit gewissen Säuren salzartige Additionsproducte zu geben. So erhält man mit Goldchlorwasserstoffsäure eine ölige Fällung, mit Ferricyanwasserstoffsäure einen schwach gelblichen, krystallinischen Niederschlag, mit Ferrocyanwasserstoffsäure auch in verdünnter Lösung ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Ferrocyanat.

0.1858 g Sbst.: 0.3528 g CO<sub>2</sub>, 0.1158 g H<sub>2</sub>O. — 0.1243 g Sbst.: 20.9 ccm N (10°, 753 mm). — 0.2188 g Sbst.: 0.0426 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Ber. C 51.92, H 6.73, N 20.19, Fe 13.46.  
Gef. » 51.79, » 6.97, » 20.09, » 13.63.

#### 2.5-Dibromhexan.

Zur Ueberführung in das 2.5-Dibromhexan erhitzt man das 2.5-Hexandiol mit dem dreifachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zwei Stunden auf 100°. Nach beendeter Reaction wird mit Wasser verdünnt und das gebildete braungefärbte Oel abgehoben. Es ist nach dem Trocknen über Pottasche rein.

Sdp. 205—211° unter geringer Abspaltung von Bromwasserstoff.  
Ausbeute 85—90 pCt. der Theorie.

1.0962 g Sbst.: 1.1784 g CO<sub>2</sub>, 0.4884 g H<sub>2</sub>O. — 0.4802 g Sbst.: 0.7344 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 29.50, H 4.92, Br 65.57.  
Gef. » 29.19, » 4.95, » 65.08.

Das so erhaltene 2.5-Dibromhexan besteht aus den beiden von Demjanoff<sup>2)</sup> entdeckten Isomeren, die sich durch Abkühlen mit Aether-Kohlensäureschnee trennen lassen. Schmelzpunkt des festen Isomeren 38°.

0.1034 g Sbst.: 0.1602 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 65.57. Gef. 65.93.

Durch eingehende, vor Kurzem veröffentlichte Versuche ist von J. Wislicenus<sup>3)</sup> und seinen Schülern die Constitution dieser Isomeren dahin festgestellt worden, dass in dem flüssigen Dibromid die Racemform, in dem festen vom Schmp. 38° die Mesoform vorliegt. Es ergiebt sich hieraus, dass auch das 2.5-Hexandiol, wie es die Theorie fordert, ein Gemisch der Racem- und der Meso-Form ist. Für die Darstellung des Dibromids dürfte der vom Acetonylacetone ausgehende Weg bedeutend einfacher und bequemer sein, als die von

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 34, 2681 [1901].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1890, 145. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2569 [1901].

Schramm<sup>1)</sup> und Peters<sup>2)</sup> benutzte Darstellung der Verbindung aus Allyljodid.

Zur Bromwasserstoffabspaltung hat M. Schramm das Dibromid mit alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur umgesetzt. Da die vollständige Trennung des Kohlenwasserstoffes vom Alkohol Schwierigkeiten macht, fanden wir es vortheilhafter, das Bromid mit Chinolin zu destilliren.<sup>3)</sup> Bei ca. 100° setzt eine lebhafte Reaction ein, und der Kohlenwasserstoff destillirt mit wenig Chinolin vermischt über. Das Destillat wird zweckmässig, um Spuren von mitgerissenen Bromverbindungen vollständig zu entfernen, noch einmal mit Chinolin destillirt. Siedepunkt des über Natrium destillirten Hexa-2.4-diëns 87—89°. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt. der Theorie.

0.1364 g Sbst.: 0.4385 g CO<sub>2</sub>, 0.1470 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.68, » 12.06.

Volumgewicht  $d_4^{20}$  . . . 0.7727.

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . 1.4450.

Molekularrefraction  $M_{Na}$ . Ber. 28.93. Gef. 28.61.

Das so erhaltene Präparat dürfte ein einheitliches Material sein, da es, ebenso wie das nach Schramm dargestellte Product, durch die berechnete Menge Brom fast quantitativ in das bei 181° schmelzende 2.3.4.5-Tetrabromhexan verwandelt wird.

0.1951 g Sbst.: 0.3658 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 79.68. Gef. Br 79.70.

#### *Addition von Brom an das 2.4-Hexadiën.*

Bringt man zu dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff unter guter Kühlung 2 Atom-Gew. Brom, so wird er fast glatt in ein ungesättigtes Dibromid übergeführt, welches nach dem Abtreiben des Lösungsmittels im Vacuum als schwach bräunlich gefärbtes Oel hinterbleibt. Zuweilen scheidet sich aus demselben noch eine geringe Menge des bei 181° schmelzenden Tetrabromhexans ab. Das Dibromid geht unter 12—14 mm Druck bei 94—96° (F. g. i. D.) als wasserklares, stark lichtbrechendes Oel über. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck findet reichliche Bromwasserstoffabspaltung statt.

0.3706 g Sbst.: 0.4030 g CO<sub>2</sub>, 0.1322 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 29.75, H 4.13, Br 66.11.

Gef. » 29.66, » 3.99, » 65.89.

Volumgewicht  $d_4^{20}$  . . . 1.6312.

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . 1.5330.

Molekularrefraction  $M_{Na}$ . Ber. 45.08. Gef. 46.04.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Leipzig 1889. <sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Leipzig 1892.

<sup>3)</sup> Vergl. Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 89.

Das Präparat bleibt bei  $-20^{\circ}$  flüssig und verwandelt sich erst in Aether-Kohlensäureschnee in eine feste, weisse Masse, die beim Herausnehmen und Aufbringen auf Thon sofort zerfliesst, ohne Krystalle zu hinterlassen. Bei weiterer Bromirung liefert es das bereits oben erwähnte Tetrabromhexan, dass ohne Weiteres vom scharfen Schmp.  $181^{\circ}$  erhalten wird. Dabei ist ebenso wie bei der Anlagerung der ersten beiden Bromatome an das Hexadiën eine geringe Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten. Das Hexadiëndibromid verhält sich nach diesen wie den nachfolgend beschriebenen Beobachtungen durchaus wie ein einheitliches Präparat. Ob es geringe Mengen von Isomeren enthält, wie sie bei der Anlagerung von Brom oder Bromwasserstoff an Doppelbindungen sich häufig bilden, ist freilich für die ölige Substanz schwer festzustellen. Die nachfolgenden Versuche beweisen, dass es mindestens zur weitaus überwiegenden Menge aus 2.5-Dibromid besteht.

#### Constitution des Hexadiëndibromids.

Die Constitution des Hexadiëndibromids ist insofern von Interesse, als in dem Hexadiën eine der einfachsten Verbindungen mit conjugirten Doppelbindungen vorliegt, die nach zahlreichen Erfahrungen von Thiele<sup>1)</sup> zunächst an den Stellen 1.4 bezw. 2.5 addiren. Von solchen einfachen Fällen, bei denen keine negativen Gruppen, wie Carbonyl oder Carboxyl, im Molekül vorhanden sind, die den Verlauf der Addition in bestimmtem Sinne beeinflussen könnten, sind bisher nur sehr wenige genau studirt worden<sup>2)</sup>.

Das Ergebniss unserer Versuche mit dem Hexadiëndibromid ist, dass auch das 2.4-Hexadiën Brom an den Enden des Systems, d. h. an Stelle 2 und 5 aufnimmt. Den Entscheid zwischen den für das Dibromid in Betracht kommenden Formeln  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , suchten wir durch folgende Reactionen zu erbringen:

1. Durch Ueberführung des Dibromids in das 1.2.5-Trimethylpyrrolin.
2. Durch Ueberführung des Dibromids in das Hexylendioxyd.
3. Durch Oxydation des Dibromids zur Brompropionsäure bezw. Dibrombuttersäure.

#### 1. 1.2.5-Trimethylpyrrolin und }Dimethyldiaminohexen.

Erhitzt man das Hexadiëndibromid mit 4 Mol.-Gew. Methylamin in gesättigter methylalkoholischer Lösung, nimmt dann die Basen mit Salzsäure auf und entfernt den Alkohol völlig durch Wasserdampf-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 87.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 308, 333 und Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 166 [1900].

destillation, so gehen nach dem Uebersättigen mit Aetzkali mit den ersten Antheilen beträchtliche Mengen von Basen über. Man scheidet sie im Destillat mit Aetzkali ab, entwässert gut und destillirt schliesslich über Baryumoxyd. Ein sehr kleiner Theil siedet bei 100—120°; dann steigt das Thermometer rasch auf 175°, und innerhalb weniger Grade geht die Hauptmenge constant über. Die beiden Basen wurden durch nochmalige fractionirte Destillation gereinigt.

*1.2.5-Trimethylpyrrolin. (?)*

0.0894 g Sbst.: 9.6 ccm N (14°, 736 mm.)

$C_7H_{13}N$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.36.

Die Base zeigt denselben charakteristischen Geruch wie ein Vergleichspräparat von reinem 1.3.5-Trimethylpyrrolin<sup>1)</sup>, trübt sich mit wenig Wasser und löst sich auf Zusatz von mehr Wasser klar auf. Gegenüber Soda-Permanganatlösung und Brom erweist sie sich als ungesättigt. Das Pikrat zeigt denselben Schmelzpunkt wie ein von Hrn. Prof. Knorr freundlichst überlassenes Vergleichspräparat von 1.2.5-Trimethylpyrrolin-pikrat.

Ob die Base mit dem aus 1.2.5-Trimethylpyrrol durch Reduction erhaltenen Trimethylpyrrolin identisch ist, oder ob es sich hier um ein Isomeres handelt, konnten wir mit dem zur Verfügung stehenden Material nicht feststellen. Es ist für die Pyrrolinlaseren noch nicht ausgemacht, ob die verschiedene Lage der Doppelbindung ( $\Delta_2$  und  $\Delta_3$ ) Veranlassung zum Auftreten von Isomeren giebt, oder ob hier Tautomerie vorliegt. Versuche hierüber sind von Ciamician<sup>2)</sup> in Aussicht gestellt.

*Di-methylamino-hexen.*

0.1498 g Sbst.: 0.3712 g CO<sub>2</sub>, 0.1671 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_{18}N_2$ . Ber. C 67.60, H 12.67.

Gef. » 67.58, » 12.48.

Volumgewicht  $d_4^{20}$  . . . 0.8424

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . 1.4556

Molekularrefraction  $M_{Na}$ . Ber. 45.98. Gef. 45.78.

Schwach gelbliches Oel vom Schmp. 175—176°, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, gegen Brom und Soda-Permanganat ungesättigt.

Das *salzsaure Salz* ist stark hygroskopisch und wird aus der concentrirten, alkoholischen Lösung durch Versetzen mit Aether in

<sup>1)</sup> L. Knorr und P. Rabe, diese Berichte 34, 3491 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3952 [1901].

rhombschen, zu Rosetten vereinigten Tafeln (Schmp. 185–187°) erhalten.

0.1278 g Sbst.: 14.2 ccm N (14°, 747 mm).

$C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ . Ber. N 13.02. Gef. N 12.99.

Das *Platinat* bildet Tafeln, die bei 215–217° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen.

Das *Pikrat* fällt aus der wässrigen Lösung in langgestreckten Prismen vom Zersetzungspunkt 218° (unscharf) heraus.

0.2648 g Sbst.: 53.8 ccm N (15°, 737 mm).

$C_{10}H_{21}N_3O_{14}$ . Ber. N 23.33. Gef. N 23.35.

Von den Derivaten der Base wurde der *Phenylsulfoharnstoff* dargestellt. Er bildet langgestreckte, flache Prismen und ist schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 196°.

0.0974 g Sbst.: 0.1107 g.  $BaSO_4$ . — 0.0883 g Sbst.: 10.3 ccm (16°, 749 mm).

$C_8H_{18}N_2 \cdot (C_6H_5 \cdot CNS)_2$ . Ber. N 13.59, S 15.53.

Gef. » 13.58, » 15.61.

Für die Constitution des Hexadiëndibromids lassen sich aus der Umsetzung mit Methylamin keine sicheren Schlüsse ziehen, da die Pyrrolinbildung gegenüber der Bildung der Diaminbase weitaus zurücktritt, für Letztere aber zunächst die Formeln eines 2.3- wie 2.5-Diamins gleichberechtigt sind.

## 2. Ueberführung des Dibromids in das Hexylendioxyd.

Oxydirt man das Hexadiëndibromid in verdünnt-alkoholischer Lösung mit einer 5-procentigen Permanganatlösung nach dem von Thiele für das Butadiëndibromid modificirten Wagner'schen Verfahren und destillirt den Alkohol im Vacuum ab, so scheidet sich im Rückstand das Oxydationsproduct als eine ölige, allmählich fast völlig krystallinisch erstarrende Verbindung ab. Dieselbe wird mit Aether isolirt und hinterbleibt in einer Ausbeute von 55–65 pCt. des angewandten Dibromids als eine von wenig sauer reagirendem Oel durchtränkte Krystallmasse. Zur Reinigung wird sie aus Aether oder Ligroin umkrystallisirt.

Nach der Analyse liegt das Dibromdioxyhexan vor, welches nach der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen als ein einheitliches Product erscheint.

0.1772 g Sbst.: 0.1710 g  $CO_2$ , 0.0704 g  $H_2O$ . — 0.1785 g Sbst.: 0.2442 g AgBr.

$C_6H_{12}O_2Br_2$ . Ber. C 26.03, H 4.31, Br 57.96.

Gef. » 26.31, » 4.44, » 58.22.

Langgestreckte, rosettenartig vereinigte Prismen, die sich bei Zimmertemperatur in etwa 25 Theilen Wasser lösen; leicht löslich in Aether, Alkohol, schwerer in Ligroin. Bleibt beim Kochen mit

Wasser unverändert; beim Erwärmen mit Silbernitrat erfolgt reichliche Abscheidung von Bromsilber.

Erwärmen mit Natronlauge oder besser mit 50-procentiger Pottaschelösung verwandelt das Dibromdioxyhexan in das Hexylendioxyd. Dasselbe wird aus der Salzlösung mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Sammeln mit Aether durch Destillation gereinigt. Es siedet unter Atmosphärendruck bei 176–178° (F. g. i. D.). Im Kolben hinterbleibt eine geringe Menge von dunkelgefärbten, bromhaltigen Producten, die sich bei höherem Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoff zersetzen.

0.1698 g Sbst.: 0.3910 g CO<sub>2</sub>, 0.1300 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.16, H 8.77.

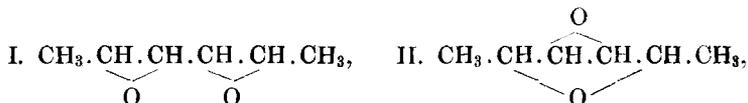
Gef. » 62.80, » 8.56.

Schwach gelbliches, schweres Oel von eigenthümlich süßlichem Geruch, löslich in ca. 10 Theilen Wasser, reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und löst sich in wässriger Dimethylaminlösung glatt auf.

Ein isomeres, anscheinend sehr ähnliches Hexylendioxyd (Sdp. 179–180°) ist von Przybitek<sup>1)</sup> aus Diallyl erhalten worden.

Die Constitution des Hexylendioxyds aus Hexadiëndibromid er giebt sich daraus, dass es in Berührung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte das oben beschriebene Bromhydrin regenerirt. Man erhält dasselbe zuerst meist als Oel, welches beim Anreiben mit einem Kryställchen des Bromhydrins sofort erstarrt. Das Präparat wurde durch den Schmelzpunkt, die Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse mit dem durch Oxydation erhaltenen Dibromhydrin identificirt.

Dieses Verhalten des Hexylendioxyds ist nur mit Formel I in Einklang zu bringen, da ein Hydrofurfuranderivat der Formel II



unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht das Bromhydrin regeneriren kann. Für das Hexadiëndibromid er giebt sich daraus die Stellung der Bromatome zu 2.5.

### 3. Oxydation des Dibromids zur Brompropionsäure.

Bei der Oxydation des Hexadiëndibromids mit der berechneten Menge Permanganat wird nach beendeter Reaction durch Ausäthern ein öliges Säuregemisch erhalten, dessen Hauptmenge bei 200° unter theilweiser Zersetzung übergeht. Vortheilhafter erwies es sich, wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1352 [1885].

bei dem Dibromdioxybutan<sup>1)</sup> das Dibromdioxyhexan mit der berechneten Menge Permanganat weiter zur Säure zu oxydiren. Man erhält 70—80pCt. des angewandten Materials an öligen Oxydationsproducten, die bei der Destillation unter 12 mm Druck mit wenig Vorlauf bei 120° übergehen. Die Menge des Destillates beträgt 40—50pCt. des angewandten Materials, während im Kolben eine beträchtliche Menge des unveränderten Dibromdioxyhexans hinterbleibt.

Da die Analyse der stark hygroskopischen und nur schwierig erstarrenden Säure einen etwas zu geringen Bromgehalt ergab, wurde sie durch Schütteln mit Kupfercarbonat in das leicht lösliche Kupfersalz übergeführt, das beim Eindunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure als blaue Krystallmasse hinterbleibt. Nach der Analyse liegt das Kupfersalz der Monobrompropionsäure vor.

0.4682 g Sbst.: 0.3324 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O. — 0.3310 g Sbst.: 0.0706 g CuO. — 0.3310 g Sbst.: 0.3384 g AgBr.

(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cu. Ber. C 19.61, H 2.18, Cu 17.20, Br 43.54.

Gef. » 19.36, » 2.86, » 17.04, » 43.51.

Dieses Ergebniss der Oxydation beweist ebenfalls die Stellung 2.5 der Bromatome für das Hexadiëndibromid. Die leicht ätherlösliche, bei 87° schmelzende  $\alpha, \beta$ -Dibrombuttersäure haben wir vergeblich unter den Producten der Oxydation des Hexadiëndibromids gesucht. Es er giebt sich hieraus, dass erhebliche Mengen von 2.3-Hexadiëndibromid in dem angewandten Präparate nicht enthalten sind und die Addition von Brom an die Doppelbindungen des 2.4-Hexadiëns zum mindesten überwiegend an Stelle 2 und 5 erfolgt. Damit er giebt sich auch für die oben beschriebene Diaminbase die Constitution eines 2.5-Di-methylamino-hexens.

### 213. Wilhelm Koenigs und Gustav Happe: Ueber die Condensation von Formaldehyd mit $\alpha$ -Picolin und mit $\alpha$ -Aethylpyridin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium  
der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. März 1902.)

Die Ankündigung einer Abhandlung von K. Feist: »Ueber Condensationsproducte des  $\alpha$ -Picolins mit Aldehyden«, welche sich im Einlauf des zweiten Heftes von Band 240 des Archivs für Pharmacie findet, veranlasst uns, die ersten Resultate einer von uns begonnenen Experimental-Untersuchung schon jetzt zu publiciren.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 308, 341.