

Diphenyl-diacetylen (Schmp. 87–88°, Mischprobe) entzogen werden konnten.

16 g Dibromid wurden in 30 ccm Ligroin gelöst und mit einer 1-proz. wäßrigen Lösung von 9.3 g Kaliumpermanganat auf der Schüttelmaschine oxydiert; die Reaktion erforderte 96 Std. Außer 9 g unverändertem Dibromid wurden keine neutralen Produkte erhalten; von Säuren wurde nur Benzoesäure (Schmelzpunkt, Mischprobe, Analyse des Silber-Salzes) isoliert.

0.0862 g Silbersalz: 0.0406 g Ag. — Ber. Ag 47.12. Gef. Ag 47.10.

V. Flüssiges Dibromid III.

Dieses Dibromid entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung des Tribromids (siehe oben). Das Produkt der Reaktion wird mit Ligroin übergossen, wobei das Tribromid ungelöst bleibt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Ligroin im Vakuum abdestilliert. Man erhält so ein schweres, gelbliches Öl, das selbst unter nur 50 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar ist.

0.1365 g Sbst.: 0.2623 g CO₂, 0.0477 g H₂O, 0.0592 g Br.

C₁₆H₁₂Br₂. Ber. C 52.76, H 3.32, Br 43.92. Gef. C 52.41, H 3.91, Br 43.37.

In kleinen Mengen entsteht dieses Dibromid auch unter anderen Bedingungen, oft mit dem Monobrom-oxyd vermischt.

Leningrad (Petersburg), 24. Juni 1926.

304. Julius v. Braun und Wilhelm Münch: α -Oxyde aus Aldehyden und Carbonsäuren (III. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. August 1926.)

Bei der Fortführung der in II. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche, durch die wir an je einem Beispiel aus der höheren aliphatischen, der fettaromatischen und der cyclischen Reihe zeigen konnten, daß der thermische Zerfall der Choline von der allgemeinen Formel R.CH(CH₂.OH).N(CH₃)₃.OH, die man in durchsichtiger Weise aus Carbonsäuren R.CH₂.CO₂H gewinnen kann, einen bequemen Weg zur Darstellung der Oxyde R.CH—CH₂—O bietet,

waren wir bestrebt, drei ganz verschiedene Fragen zu beantworten: 1. die Frage, ob bei cyclischen Verbindungen die in Gegenwart eines 6-Ringes glatt verlaufenden Umsetzungen sich auch beim Vorhandensein eines 5-Ringes reproduzieren lassen, 2. die Frage, ob in der Reihe der fettaromatischen Oxyde zwei zueinander homologe Glieder eine ähnliche Verschiedenheit im Geruch zeigen, wie dies von dem einen von uns früher²⁾ für die fettaromatischen Alkohole und Aldehyde festgestellt worden war, und 3. die Frage, in welcher Weise bei den von Dicarbonsäuren CO₂H.CH₂—R—CH₂.CO₂H sich ableitenden Cholin [OH.N(CH₃)₃]CH(CH₂.OH)—R—CH(CH₂.OH)[N(CH₃)₃.OH] der thermische Zerfall sich abspielt.

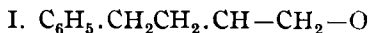
Die erste Frage konnte sehr einfach durch die Synthese des Cholins [CH₂]₄>CH.CH(CH₂.OH)[N(CH₃)₃.OH] aus der Cyclopentyl-essigsäure, [CH₂]₄>CH.CH₂.CO₂H, beantwortet werden: es ergab sich sehr überraschenderweise, daß die α -Oxyd-Bildung zwar stattfindet, aber in weit

¹⁾ B. 56, 2178 [1923].

²⁾ B. 44, 2868 [1911], 45, 384 [1912].

weniger glatter Weise, als wenn an Stelle des 5-Ringes der 6-Ring tritt. Es ist uns zurzeit nicht möglich, eine plausible Erklärung für dieses durchaus unerwartete Resultat zu geben.

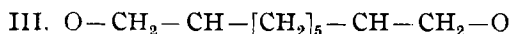
Für die Beantwortung der zweiten Frage synthetisierten wir, von der α -Brom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, ausgehend, das Cholin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot [N(CH_3)_3 \cdot OH]$ und stellten daraus das zu dem in der II. Abhandlung beschriebenen β -Phenyl-äthyl-äthylenoxyd (I) homologe γ -Phenyl-*n*-propyl-äthylenoxyd (II)



dar; es zeigte sich, daß die bei den fettaromatischen Aldehyden und namentlich Alkoholen beobachteten Geruchs-Erscheinungen sich hier wiederholen, denn der Übergang von I., welches rosen-ähnlich riecht, zu II., das einen starken citronen-artigen Geruch aufweist, zeigt einen ähnlichen Sprung, wie ihn die aufeinander folgenden Glieder der fettaromatischen Alkohol- und Aldehyd-Reihe zeigen. Es wird unter diesen Umständen nicht ohne Interesse sein, die Verhältnisse in der Oxyd-Reihe auch an noch höheren Gliedern Schritt für Schritt ähnlich zu verfolgen, wie dies früher in der Alkohol- und Aldehyd-Reihe geschehen ist.

Die merkwürdigsten Verhältnisse fanden wir, als wir uns der Beantwortung der dritten Frage zuwandten. Wir fingen — um jede durch räumliche Nachbarschaft gleichartiger Gruppen bedingte Störung nach Möglichkeit auszuschalten — mit der Azelainsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ an, die wir in das Bis-cholin $[OH \cdot N(CH_3)_3]CH(CH_2 \cdot OH) - [CH_2]_5 - CH(CH_2 \cdot OH)[N(CH_3)_3 \cdot OH]$ zu verwandeln suchten; aber die Ausbeuten bei der Einwirkung von Dimethylamin auf den α, α' -Dibrom-azelainsäure-diäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr - [CH_2]_5 - CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, erwiesen sich als so schlecht, daß wir zu dem glatter reagierenden Piperidin griffen

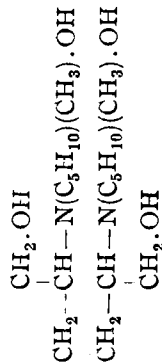
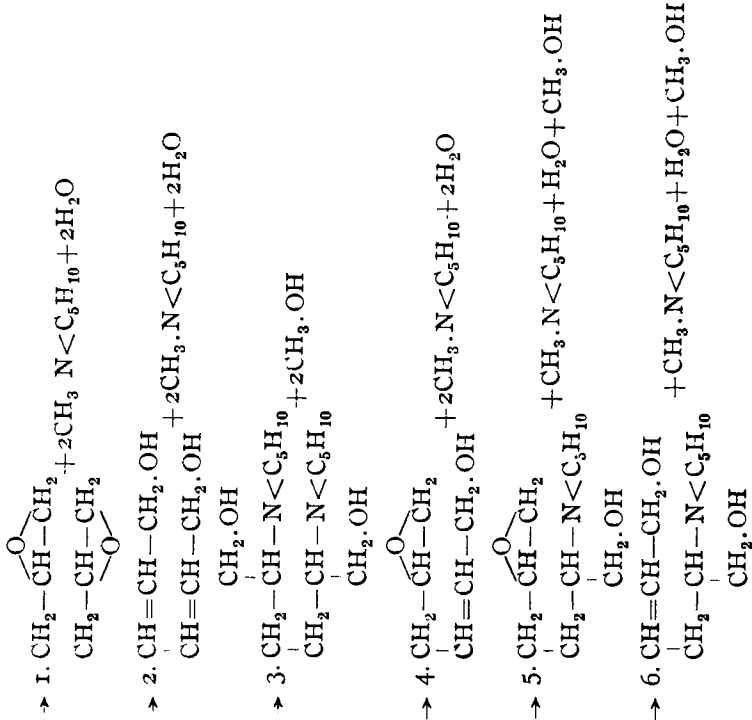
und das Cholin $[OH \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} < C_5H_{10}]CH(CH_2 \cdot OH) - [CH_2]_5 - CH(CH_2 \cdot OH) [N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C_5H_{10} \cdot OH]$ synthetisierten: seine Spaltung verlief in äußerst komplizierter und unerfreulicher Weise und erlaubte uns nicht, das Bis-oxyd (III)



in völlig reiner Form zu fassen. Wider Erwarten zeigte sich, daß in der Adipinsäure-Reihe die Spaltung sich ganz glatt abspielt, daß aber aus dem Cholin $[OH \cdot N(CH_3)_3] \cdot CH(CH_2 \cdot OH) - CH_2 \cdot CH_2 - CH(CH_2 \cdot OH) [N(CH_3)_3 \cdot OH]$ das Bis-oxyd (IV) nur ganz untergeordnet entsteht; von den theoretisch

möglichen 6 Verbindungen³⁾:

³⁾ deren Zahl durch Annahme der Bildung der hier nicht berücksichtigten Oxyvinyl-, $-CH:CH \cdot OH$, oder Aldehyd-Komplexe, $-CH \cdot CHO$, sowie der Glykol-Komplexe $-CH(OH)-CH_2 \cdot OH$ auf 15 steigen würde.



werden vielmehr die zwei unsymmetrisch gebauten: 4 und 5 ganz besonders bevorzugt, so daß sich für die Reaktion ein bunteres Bild ergibt, als nach dem Verhalten der Mono-choline zu erwarten gewesen wäre, ein Bild, das durch die Untersuchung weiterer Bis-choline vervollständigt zu werden verdient.

γ -Phenyl-*n*-propyl-äthylenoxyd (II)⁴).

Die als Ausgangsmaterial dienende α -Brom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde in der früher von J. v. Braun und O. Kruber⁵) angegebenen Weise aus γ -Phenyl-*n*-propylbromid über die

⁴) Bearbeitet von Dr. J. Osterroth.

⁵) B. 45, 384 [1912].

γ -Phenyl-*n*-propyl-malonsäure und die δ -Phenyl- α -brom-*n*-propyl-malonsäure dargestellt. Mit alkohol. Schwefelsäure wird sie beim 5-stdg. Kochen fast quantitativ verestert. Der α -Brom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure-äthylester $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, stellt eine fast farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, welche unter 28 mm Druck bei 203–205° siedet.

0.3808 g Subst.: 0.7629 g CO_2 , 0.2011 g H_2O . — 0.1447 g Subst.: 0.0956 g AgBr.
 $C_{13}H_{17}O_2Br$. Ber. C 54.74, H 5.97, Br 28.07. Gef. C 54.63, H 5.87, Br 28.12.

Die Umsetzung mit benzolischem Dimethylamin (2.5 Mol) verläuft bei 100° im Rohr sehr glatt. Der α -Dimethylamino- δ -phenyl-*n*-valeriansäure-äthylester, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2C_2H_5$, der leicht mit über 90% Ausbeute gefaßt werden kann, siedet unter 16 mm bei 171° und stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von charakteristisch basischem Geruch dar.

0.1848 g Subst.: 0.4884 g CO_2 , 0.1544 g H_2O .

$C_{15}H_{23}O_2N$. Ber. C 72.29, H 9.24. Gef. C 72.10, H 9.35.

Während das Chlorhydrat ölig ist, kristallisiert das Pikrat in schön ausgebildeten, citronengelben Nadeln vom Schmp. 78°; auch das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Jodmethylat kristallisiert recht gut (Schmp. 144°).

Bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium (10 Atome) erhält man bei der üblichen Verarbeitung den β -Dimethylamino- ε -phenyl-*n*-amylalkohol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$, mit einer selten guten Ausbeute von fast 70%. Er siedet unter 22 mm bei 188° und zeichnet sich durch einen nicht sehr angenehmen, basischen Geruch aus.

0.3267 g Subst.: 0.8990 g CO_2 , 0.3012 g H_2O .

$C_{18}H_{21}ON$. Ber. C 75.36, H 10.15. Gef. C 75.07, H 10.32.

Auch hier ist das Chlorhydrat ölig, das Pikrat (Schmp. 133°) gut kristallisiert, das Jodmethylat (Schmp. 110°) in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

0.2198 g Subst.: 0.1470 g AgJ. — $C_{14}H_{24}ONJ$. Ber. J 36.39. Gef. J 36.15.

Wenn man es in der üblichen Weise mit Silberoxyd umsetzt, die Lösung des γ -Phenyl-*n*-propyl-cholins, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot OH$, eindampft und den letzten Rest des Wassers durch Erwärmen im Vakuum entfernt, so bleibt in fester Form das Cholin zurück, das beim weiteren Erhitzen im Vakuum sich nicht ganz so glatt wie das niedere Homologe $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH[(NCH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot OH$ zersetzt. Es geht unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Rückstandes und unter lebhaftem Aufschäumen ein gelb gefärbtes Destillat über, dem durch Salzsäure neben Trimethylamin wenige Tropfen einer Base entzogen werden, die ein stark ungesättigtes Verhalten zeigt, und die wir einstweilen nicht näher untersucht haben. Der säure-unlösliche Teil siedet im Vakuum in weiten Grenzen (von 100 bis gegen 300°) und kann durch mehrfache Destillation in vier Teile zerlegt werden: 1. 105–130° (16 mm) — Hauptmenge um 120°, 2. 130–200° — Hauptmenge um 170°, 3. eine Fraktion um 225° und endlich 4. einen der Hauptsache nach bei 270–280° unter Gelbfärbung und geringen Zersetzungs-Erscheinungen siedenden Teil. Dieser letztere, dessen Menge fast 30% der Theorie beträgt, besitzt die Zusammensetzung des γ -Phenyl-*n*-propyl-äthylenoxyds und dürfte ein Polymeres davon darstellen. Der Siedepunkt der dritten Fraktion (Menge etwa 10%) stellt sich bei nochmaligem Fraktionieren auf 220–225° ein, und die Verbindung erweist sich als das weiter unten beschriebene, vom Phenylpropyl-äthylenoxyd aus durch Wasser-Anlagerung zugäng-

liche Phenylpropyl-glykol. Die Natur der um 170° siedenden Fraktion, deren Menge auch nur etwa 10% beträgt, haben wir einstweilen nicht ermitteln können.

Was das Hauptprodukt der Umsetzung, das in der Fraktion 1 enthaltene γ -Phenyl-*n*-propyl-äthylenoxyd betrifft, so läßt es sich leicht rein fassen und in einer Ausbeute von über 40% d. Th. isolieren. Es siedet unter 16 mm bei 122° und besitzt, wie schon in der Einleitung erwähnt, einen angenehmen, citronen-artigen Geruch.

0.1318 g Sbst.: 0.3923 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.48, H 8.64. Gef. C 81.20, H 8.69.

$d_4^{17} = 0.9984$; $n_D^{17} = 1.5144$; Mol.-Refr. = 48.84, ber. für C₁₁H₁₄O^c 48.84.

Mit fuchsin-schweflicher Säure tritt in der Kälte zum Zeichen einer völligen Abwesenheit von Aldehyd erst nach einigem Stehen, jedoch etwas schneller als beim niederen Homologen, eine Rotfärbung auf. Gegen Kaliumpermanganat ist die Verbindung beständig. Erhitzt man sie mit der 5-fachen Menge Wasser im Rohr 5 Stdn. auf 180°, so resultiert eine dickflüssige, schwach gelbe Flüssigkeit, welche fast der ganzen Menge nach unter 17 mm bei 220° bis 225° siedet und das durch Aufspaltung des Oxyds entstehende Glykol C₆H₅·[CH₂]₃·CH(OH)·CH₂·OH (vergl. oben) darstellt.

0.1055 g Sbst.: 0.2846 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.33, H 8.89. Gef. C 73.60, H 8.42.

Beim Erwärmen des Oxyds mit benzolischem Dimethylamin (2 Mol) auf 100° resultiert ein mit dem Ausgangs-Alkamin isomeres, jedoch nicht identisches Produkt, welchem zweifellos die Konstitution C₆H₅·[CH₂]₃·CH(OH)·CH₂·N(CH₃)₂ zuzuschreiben ist. Es siedet bedeutend niedriger (unter 17 mm bei 155°):

0.1533 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.1430 g H₂O.

C₁₃H₂₁ON. Ber. C 75.36, H 10.15. Gef. C 75.88, H 10.44.

und liefert neben einem öligen Chlorhydrat auch ein öliges Jodmethylat. Das Pikrat ist fest und schmilzt bereits bei 86°.

Cyclopentyl-äthylenoxyd, [CH₂]₄>CH·CH—CH₂--O.

α -Brom-cyclopentyl-essigester, [CH₂]₄>CH·CHBr·CO₂C₂H₅, wurde ausgehend vom Cyclopentanon über den Cyclopentanol-essigester, [CH₂]₄>C(OH)·CH₂·CO₂C₂H₅, und die Cyclopentyl-essigsäure, [CH₂]₄>CH·CH₂·CO₂H^e), dargestellt. Wenn man sie in der bekannten Weise mit Brom und Phosphor (40 g Säure, 2.4 g P, 81 g Br) bromiert — die Reaktion ist bei den angegebenen Mengen nach etwa 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende —, und dann mit absol. Alkohol behandelt, so erhält man den Äthylester als ein unter 9 mm zwischen 108° und 111° siedendes Öl, das jedoch beim Destillieren in ganz geringer Menge Bromwasserstoff abspaltet, so daß wir den Brom-Gehalt regelmäßig ein klein wenig zu tief fanden. Analysenrein läßt sich dagegen die freie gebromte Säure fassen, die nach dem Aufnehmen in Äther und Abdestillieren des Äthers nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt, beim langsamen Auskrystallisieren aus Äther in selten schönen, farblosen, monoklinen Tafeln von einer Kantenlänge bis zu 1 cm herauskommt und bei 50—51° schmilzt.

^e) Wallach, A. 353, 304 [1904].

0.1931 g Sbst.: 0.1756 g AgBr. — $C_7H_{11}O_2Br$. Ber. Br 38.61. Gef. Br 38.70.

Der mit benzolischem Dimethylamin aus dem gebromten Ester erhaltene α -Dimethylamino-cyclopentyl-essigsäure-äthylester der Formel $[CH_2]_4 > CH \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2C_2H_5$ läßt sich in etwa 50% Ausbeute fassen und stellt eine wasserhelle, unter 9 mm bei 103–104° siedende Flüssigkeit dar.

0.2931 g Sbst.: 18.7 ccm N (22°, 752 mm). — $C_{11}H_{21}O_2N$. Ber. N 7.03. Gef. N 7.30.

Das Pikrat ist ölig; das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol-Äther sehr schön und schmilzt bei 174° (ber. J 37.20, gef. J 37.35).

Die Reduktion der Carbäthoxygruppe mit Natrium und Alkohol gelingt auch hier mit einer sehr guten Ausbeute von etwa 70%. Der β -Dimethylamino- β -cyclopentyl-alkohol, $[CH_2]_4 > CH \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$, stellt eine bewegliche, farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 105–107° dar.

0.2131 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 745 mm). — $C_9H_{19}ON$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.70.

Das leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 126°, das Pikrat bei 88°, das in Alkohol leicht lösliche Jodmethylat bei 127°.

0.1453 g Sbst.: 0.1140 g AgJ. — $C_{10}H_{22}ONJ$. Ber. J 42.43. Gef. J 42.41.

Nach der Umsetzung mit Silberoxyd und Eindampfen der stark alkalischen Flüssigkeit erhält man das cyclopentyl-haltige Cholin als sirupösen Rückstand, den wir erst unter 90 mm, dann unter stärker vermindertem Druck destillierten, wobei die Temperatur der Dämpfe allmählich bis 150° (10 mm) stieg. Im Kolben blieb, im Gegensatz zum Verhalten des cyclohexyl-haltigen Cholins⁷⁾, ein nicht unbedeutender, dunkler Rückstand. Das Destillat enthielt an säure-löslichen Bestandteilen, neben Trimethylamin, nur eine Spur einer höher siedenden organischen Base. Der säure-unlösliche Teil destillierte kontinuierlich in den Grenzen von 155° bis gegen 230° und konnte nur in einer Ausbeute von 30% der zu erwartenden Menge gefaßt werden. Er ließ sich durch Destillation im wesentlichen in eine von 155–157° und eine von 229–233° siedende Fraktion zerlegen. Die niedere stellt das zu erwartende Cyclopentyl-äthylenoxyd dar und bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von an Terpentin erinnerndem Geruch.

0.1695 g Sbst.: 0.4644 g CO_2 , 0.1637 g H_2O .

$C_7H_{12}O$. Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 74.74, H 10.81.

$d_4^{20} = 0.9370$, $n_D^{20} = 1.4480$; Mol.-Refr. gef. 32.03, ber. für $C_7H_{12}O$ 31.80.

Mit fuchsin-schwefliger Säure tritt zunächst keine Färbung auf, wohl aber nach dem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure. Beim Erhitzen im Rohr mit Wasser auf 170° wird ein dickes Öl gebildet, das im wesentlichen den Sdp. 229–233°, der vorhin erwähnten Fraktion besitzt und der Analyse nach das dem Oxyd entsprechende Glykol zu sein scheint, das wir allerdings, der kleinen Menge wegen, nicht in ganz analysenreiner Form haben fassen können.

Versuche in der Azelainsäure-Reihe⁸⁾.

Der in der Literatur noch nicht beschriebene α, α' -Dibrom-azelainsäure-diäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, wird in der bekannten Weise durch Bromierung der Säure (20 g) mit Phosphor (2 g) und Brom (70 g) gewonnen, wobei man nach dem Zuließenlassen des Broms

⁷⁾ B. 56, 2178 [1923].

⁸⁾ Bearbeitet von Dr. M. Kühn.

noch 40 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Man behandelt dann in der bekannten Weise mit Alkohol und erhält mit 90% Ausbeute den Ester als fast farblose, unter 12 mm bei 215° siedende Flüssigkeit.

0.1042 g Sbst.: 0.0962 g AgBr. — $C_{13}H_{22}O_4Br_2$. Ber. Br 39.75. Gef. Br 39.98.

Die ersten Versuche, die uns zu dem Bis-oxyd (III) führen sollten, versuchten wir mit dem α, α' -Bis-dimethylamino-azelainsäure-diäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot COOC_2H_5$, durchzuführen. Man erhält ihn aus dem Brom-ester mit benzolischem Dimethylamin als farblose, unter 11 mm bei 191–193° siedende Flüssigkeit, jedoch in einer sehr wenig befriedigenden Ausbeute: es hinterbleibt im Destillierkolben ein sehr bedeutender, nicht ohne Zersetzung siedender Rückstand, vermutlich das Dimethylamid.

0.1056 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 753 mm). — $C_{17}H_{42}O_4N_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.88.

Die Reduktion mit Natrium und Alkohol führt vom Ester in einer so geringen Ausbeute zu dem ihm entsprechenden Alkamin, das unter 12 mm als gelbliches, dickes Öl um 200° herum siedet, daß wir die weiteren Versuche nach dieser Richtung leider abbrechen mußten, und uns entschlossen, Piperidin als Baustein zu benützen. In Gegenwart von etwas Benzol setzt sich der Dibrom-azelainsäure-ester mit Piperidin (4 Mol) schon in der Kälte merklich um; man vervollständigt die Reaktion durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und erhält bei der üblichen Aufarbeitung den neuen, basischen Ester $C_2H_5OOC \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot COOC_2H_5$ als schwach gelbliche, unangenehm basisch riechende Flüssigkeit, welche unter 12 mm unter ganz geringer Zersetzung bei 250–255°, unter 2 mm ganz unzersetzt bei 220° siedet; Ausbeute 80%.

0.1036 g Sbst.: 6.60 ccm N (23°, 749 mm). — $C_{23}H_{42}O_4N_2$. Ber. N 6.83. Gef. N 7.20.

Die Natrium-Alkohol-Reduktion verläuft mit fast 50% Ausbeute. Das Alkamin $CH_2(OH) \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH_2 \cdot OH$ stellt eine schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit dar, die unter 1.5 mm bei 220–225° unzersetzt siedet.

0.1112 g Sbst.: 0.2848 g CO_2 , 0.1200 g H_2O .

$C_{19}H_{38}O_2N_2$. Ber. C 69.88, H 11.74. Gef. C 69.88, H 12.07.

Das Jodmethylat erhält man leider auch nach wiederholtem Umfällen aus Alkohol-Äther nur in öligem Form und ebenso das ihm entsprechende Chlormethylat. Das zugehörige Platinsalz ist aber fest und kann rein erhalten werden (Zers.-Pkt. 244°).

Setzt man die Jodmethyl-Verbindung mit Silberoxyd um und destilliert, so erhält man ein in weiten Grenzen (60° bis über 200°; 12 mm) übergehendes Destillat, dessen säure-löslicher Teil Methyl-piperidin und als höher siedenden Bestandteil (230°), wie es scheint, die Base $OH \cdot CH_2 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH_2 \cdot OH$ enthält. Aus dem säure-unlöslichen Teil konnten wir nur in sehr bescheidener Ausbeute eine unter 12 mm bei ca. 90° siedende Verbindung isolieren, die annähernd die Zusammensetzung des Bis-oxyds (III) besaß, deren nähere Untersuchung jedoch bei der schlechten Ausbeute unterbleiben mußte.

Versuche in der Adipinsäure-Reihe.

Wie in der Azelainsäure-Reihe, so erhält man auch, ausgehend vom α, α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot [CH_2]_2 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, den wir in der Mesoform vom Schmp. 67° für die Versuche an-

wandten, mit Dimethylamin nur eine sehr schlechte, 20% nicht übersteigende Ausbeute an der Bis-dimethylamino-Verbindung $C_2H_5OOC.CH[N(CH_3)_2].[CH_2]_2.CH[N(CH_3)_2].COOC_2H_5$. Der basische Ester destilliert unter 17 mm bei 180–190° (ber. N 9.49; gef. N 9.60, Schmelzpunkt des nicht hygroskopischen Jodmethylats 189°) und da seine Reduktion zum Alkamin auch mit schlechter Ausbeute verläuft, so nahmen wir auch hier, ähnlich wie in der Azelainsäure-Reihe, unsere Zuflucht zum α,α' -Dipiperidino-adipinsäure-diäthylester, $C_2H_5OOC.CH(NC_5H_{10}).[CH_2]_2.CH(NC_5H_{10}).COOC_2H_5$. Dieser bildet sich unter energischer Reaktion, so daß beim Verarbeiten größerer Mengen Kühlung notwendig ist. Man erwärmt zum Schluß noch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade, zieht die basischen Bestandteile mit verd. Säure aus, setzt mit Alkali in Freiheit, destilliert das Piperidin bei einem Druck von 100 mm ab und erhält als Rückstand den festen Ester, der sich leicht durch Umkrystallisieren aus wenig Äther reinigen läßt. Er stellt farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 99° dar und ist im Gegensatz zum weiter unten beschriebenen Alkamin vollkommen einheitlich.

0.1862 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 741 mm). — $C_{20}H_{36}O_4N_2$. Ber. N 7.61. Gef. N 7.35.

Das Chlorhydrat ist fest und schmilzt bei 180°; das Pikrat zersetzt sich bei 217–219°.

Die Ausbeute an dem Ester beträgt nur wenig über 30% d. Th., was durch seine leichte Verseifbarkeit bedingt ist. Untersucht man nämlich die bei seiner Herausarbeitung erhaltene alkalische Flüssigkeit, so findet man darin sehr erhebliche Mengen der α,α' -Di-piperidino-adipinsäure, $HOOC.CH(NC_5H_{10}).[CH_2]_2.CH(NC_5H_{10}).COOH$. Man dampft mit Salzsäure zur Trockne, entzieht das Chlorhydrat dem Rückstand mit heißem Alkohol (es krystallisiert daraus in glänzenden Blättchen vom Schmp. 208°; ber. Cl 18.41, gef. Cl 18.27) und setzt daraus die Säure mit Silberoxyd in Freiheit. Sie ist äußerst hygroskopisch und schmilzt nach gutem Trocknen bei 94–97°.

0.1782 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 744 mm). — $C_{16}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.58.

Sie kann natürlich rückwärts in den Ester verwandelt werden, so daß dessen Ausbeute dadurch eine beträchtliche Steigerung erfährt.

Wenn man den Di-piperidino-adipinsäure-ester mit Natrium und Alkohol reduziert, den Alkohol mit Wasserdampf abtreibt, den Rückstand erschöpfend ausäthert, den Äther nach gutem Trocknen stark konzentriert, so erhält man beim Abkühlen, in einer Ausbeute von 45% d. Th., die feste Abscheidung eines Alkamins (A) vom Schmp. 104–106°, der sich bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther auf 107° erhöht, um dann konstant zu bleiben.

0.1231 g Sbst.: 0.3041 g CO_2 , 0.1251 g H_2O .

$C_{16}H_{32}O_2N_2$. Ber. C 67.55, H 11.34. Gef. C 67.40, H 11.37.

Die Verbindung ist in Wasser etwas löslich, liefert ein Chlorhydrat vom Schmp. 258°, ein Pikrat vom Zers.-Pkt. 222–223° und ein in Alkohol schwer lösliches Jodmethylat vom Schmp. 226°.

0.0970 g Sbst.: 0.0799 g AgJ. — $C_{18}H_{40}O_2N_2J_2$. Ber. J 44.67. Gef. J 44.53.

Das ätherische Filtrat von (A) scheidet beim Eindunsten in einer 10% betragenden Ausbeute eine mit (A) isomere Verbindung ab, die zuerst bei 80–85° schmilzt, um, nach mehrmaliger vorsichtiger Behandlung mit Äther, den dann konstant bleibenden Schmp. 78–79° anzunehmen.

0.2078 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 747 mm). — $C_{16}H_{32}O_2N_2$. Ber. N 9.85. Gef. N 10.05.

Das Chlorhydrat ist im Schmelzpunkt nur wenig von A verschieden (Schmp. 253—254⁰, ber. Cl 19.85, gef. Cl 19.86); dagegen schmilzt das Jodmethylat (ber. J 44.68, gef. J 44.52) erheblich tiefer, nämlich schon bei 201—202⁰. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die beiden Verbindungen zueinander stereoisomer sind, d. h., daß der zweifellos in einer einheitlichen und zwar in der Mesoform, vorliegende α, α' -Di-piperidino-adipinsäure-ester gleichzeitig mit der Reduktion unter dem Einfluß des Alkalis eine partielle sterische Umlagerung erleidet. Die beiden Alkamine gehen, indem man sie in den Hydroxylgruppen benzoylet oder aminobenzoylet in Substanzen von anästhesierender Wirkung über, die sich vorläufigen Versuchen zufolge in dem Grad ihrer Wirkung voneinander unterscheiden. Wir wollen auf diese Versuche in diesem Zusammenhang nicht näher eingehen, sie vielmehr gemeinsam mit anderen Beobachtungen, für welche die stereoisomeren Alkamine aus Di-piperidino-adipinsäure-ester den Ausgangspunkt gebildet haben, bei späterer Gelegenheit beschreiben.

Für die thermischen Spaltungsversuche benützten wir das einheitliche Alkamin vom Schmp. 107⁰. Das ihm entsprechende Jodmethylat lieferte, nachdem es mit Silberoxyd entjodet und die Lösung stark eingedampft war, einen zähflüssigen Rückstand, der beim Erhitzen unter 11 mm Druck, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, bis gegen 170⁰ destillierte. Die basischen Teile des nur wenig gefärbten Destillats ließen bequem die Herausarbeitung einer unter gewöhnlichem Druck bei 106—110⁰ und einer unter 12 mm im wesentlichen bei 156—163⁰ siedenden Fraktion zu. Die erstere konnte leicht als *N*-Methyl-piperidin erkannt werden und wurde in Form des charakteristischen, bei 210⁰ schmelzenden Platinsalzes analysiert.

0.0971 g Sbst.: 0.0852 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 0.0461 g Pt.
C₁₂H₂₈N₂Cl₆Pt. Ber. C 23.68, H 4.64, Pt 23.09. Gef. C 23.93, H 4.79, Pt 23.04.

Die höher siedende Fraktion stellte eine zähflüssige, intensiv gelb gefärbte, im Geruch etwas an Nicotin erinnernde Base dar, deren Zusammensetzung darauf hinwies, daß ein Stickstoffatom bei der Spaltung des Cholins aus dem Molekül ausgetreten war.

0.1401 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.1420 g H₂O. — 0.2627 g Sbst.: 16.5 ccm N (24⁰, 736 mm).

C₁₁H₂₁O₂N. Ber. C 66.27, H 10.63, N 7.03. Gef. C 66.51, H 10.87, N 6.99.

Die Verbindung, die ein öliges Jodmethylat und ein gut krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 99⁰ liefert, zeigte die Dichte (d_4^{21}) 1.020, n_D^{21} war gleich 1.4857, woraus sich die Molekularrefraktion zu 56.04 ergibt. Die Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff ergab einen OH-Gehalt von 8.52%, so daß sich hieraus für die Verbindung zwanglos die Formel eines 1-Oxy-2-piperidino-5.6-oxido-*n*-hexans, OH.CH.CH(NC₅H₁₀).CH₂.CH₂.CH—CH₂ er-

gibt, für welches sich der Hydroxyl-Gehalt zu 8.54 und die Molekularrefraktion zu 55.78 berechnet.

Was den säure-unlöslichen Teil der Spaltungsprodukte betrifft, so zeigte er den Sdp.₃₁ 83—93⁰ und ging beim mehrmaligen Fraktionieren der Hauptmenge nach unter 12 mm bei 78—82⁰ über. Die Verbindung, die keinen besonders angenehmen und charakteristischen Geruch aufwies, besaß die Zusammensetzung des Bis-oxyds der Hexan-Reihe.

0.1488 g Sbst.: 0.3407 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 63.12, H 8.83. Gef. C 63.29, H 8.90.

Sie zeigte auch keine Spur von Rotfärbung mit fuchsin-schweflicher Säure, erwies sich aber stark ungesättigt und hydroxyl-haltig, und zwar wurde bei der Bestimmung nach Zerewitinoff der OH-Gehalt zu 14.89 gefunden, während sich für $C_6H_9(OH)O$ 12.97 und für $C_6H_8(OH)_2$ 29.79 berechnet. Aus der Dichte (d_4^{25}) 1.075 und der Lichtbrechung $n_D^{25} = 1.4750$ ließ sich für die Molekularrefraktion der Wert 29.88 ableiten, während er für $C_6H_{10}O'O'$ 30.43 und für $C_6H_{10}O_2$ 28.88 beträgt. Man kann demnach die Verbindung im wesentlichen als den ungesättigten Oxido-alkohol $CH_2-CH_2.CH:CH.$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH \end{array}$ betrachten, dem nur kleine Mengen des Bis-oxys $CH_2-CH.$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2.CH_2.CH-CH_2 \end{array}$ beigemischt sind, und das Gesamtergebnis der Spaltung

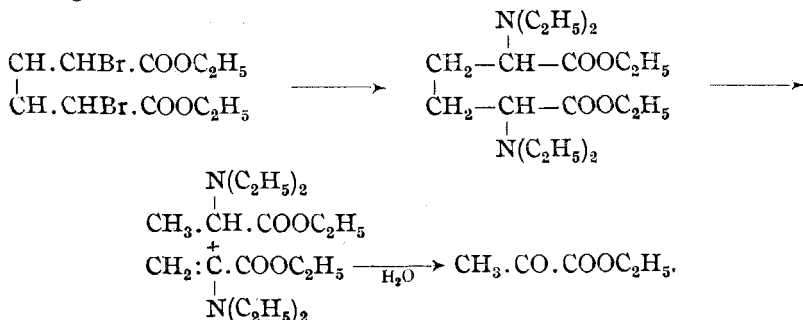
des Bis-cholins in der 6-Kohlenstoff-Reihe läßt sich, wie schon eingangs erwähnt, dahin zusammenfassen, daß die Bildung der unsymmetrischen Produkte vollständig in den Vordergrund tritt.

305. Julius v. Braun, Wilhelm Leistner und Wilhelm Münch: Über einen neuartigen Zerfall der aliphatischen Sechs-Kohlenstoff-Kette.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. August 1926.)

Gelegentlich der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche hatten wir versucht, den α, α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester statt mit Dimethylamin und Piperidin auch mit Diäthylamin umzusetzen, kamen aber dabei zu einem ganz unerwarteten Resultat: wenn man die Reaktionsmasse zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen gebromten Esters mit verd. Säure behandelt, so erhält man einen säureunlöslichen Teil, der in kleiner Menge zwar den Dibrom-adipinester enthält, der Hauptmenge nach sich jedoch als Brenztraubensäure-ester erweist. Und wenn man das untersucht, was von verd. Säure aufgenommen wird, so zeigt sich, daß darin neben überschüssigem Diäthylamin zwar in kleiner Menge der α, α' -Tetraäthyldiamino-adipinsäure-ester enthalten ist, daß die Hauptmenge jedoch aus α -Diäthylamino-propionsäure-ester besteht. Es findet also unter sehr wenig extremen Bedingungen ein Zerfall der Sechs-Kohlenstoff-Kette der Adipinsäure statt, der wohl nicht anders als in folgender Weise zu formulieren ist:



und dessen Verlauf, wie wir glauben, bis jetzt ohne jede Analogie dasteht.