

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-oxyds $CH_2-CH.$

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

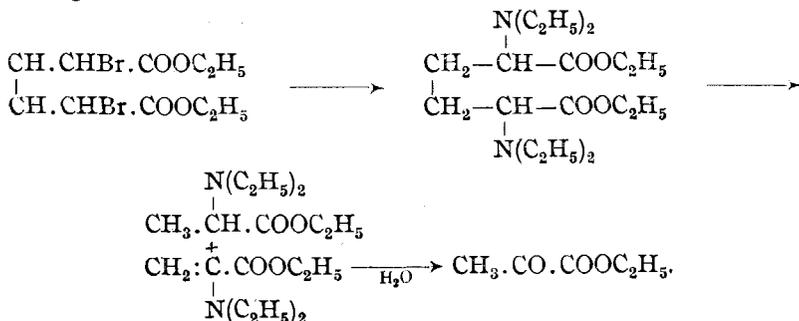
des Bis-cholins in der 6-Kohlenstoff-Reihe läßt sich, wie schon eingangs erwähnt, dahin zusammenfassen, daß die Bildung der unsymmetrischen Produkte vollständig in den Vordergrund tritt.

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.]

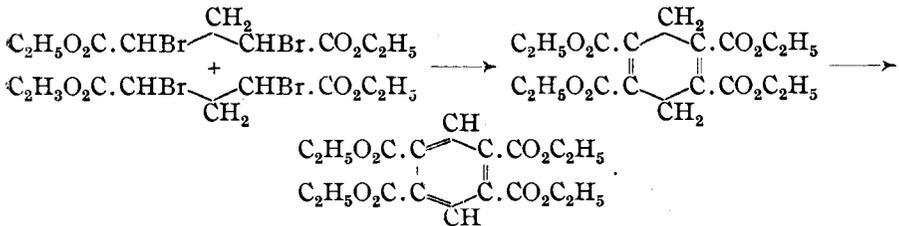
(Eingegangen am 3. August 1926.)

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.

Um in das Wesen der sich hier abspielenden Vorgänge einzudringen, stellten wir zunächst fest, daß es gleichgültig ist, ob man zur Reaktion den kristallisierten Meso-Dibrom-adipinester oder den flüssigen Racemester verwendet; wir ermittelten ferner, daß der einmal gebildete Tetraäthyl-diamino-adipinsäure-ester vollkommen beständig ist und stundenlang für sich oder in Gegenwart überschüssigen Diäthylamins erwärmt werden kann, ohne eine Spaltung in der Kette zu erleiden, so daß die Reaktion offenbar in dem Augenblick zustande kommt, wo die basischen Moleküle mit den beiden Brom-Atomen in Wechselwirkung treten. Da nun diese Brom-Atome im Dibrom-adipinsäure-ester, wie man am Tetraeder-Modell leicht feststellen kann, sehr nahe zueinander stehen, so muß ihre räumliche Nähe einer der Faktoren sein, die die Reaktion bedingen: sie bleibt in der Tat aus, wenn man an Stelle der Sechs-Kohlenstoff-Kette der Adipinsäure die Sieben-Kohlenstoff-Kette der Pimelinsäure oder die Acht-Kohlenstoff-Kette der Korksäure verwendet: α, α' -Dibrom-pimelinsäure-ester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot [CH_2]_2 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, und α, α' -Dibrom-korksäure-ester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, werden von Diäthylamin lediglich in die basischen Ester $C_2H_5OOC \cdot CH[N(C_2H_5)_2] - [CH_2]_3 -$ (bzw. $-[CH_2]_4$) $- CH[N(C_2H_5)_2] \cdot COOC_2H_5$ verwandelt. Die Reaktion bleibt auch aus, wenn man das niedere Homologe des α, α' -Dibrom-adipinsäure-esters, den α, α' -Dibrom-glutarsäure-ester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, benutzt, nur ist hier der Reaktionsverlauf ein etwas komplizierterer: neben einer geringen Bildung des α, γ -Tetraäthyl-diamino-glutarsäure-esters, $C_2H_5COO \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot COOC_2H_5$, findet in großem Umfange Austritt von Bromwasserstoff statt, wobei neben noch nicht näher ermittelten Verbindungen von ungesättigtem Charakter Pyromellitsäure-ester (zu dessen Bildung eine nachträgliche Dehydrierung notwendig ist) entsteht¹⁾:

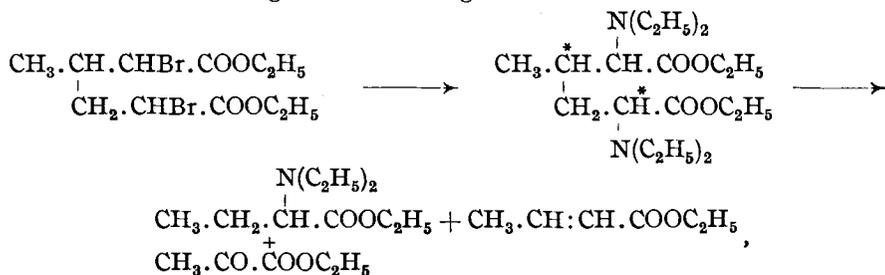


Diese Feststellungen klären die Angelegenheit aber nur zum Teil auf, denn es bleibt immer noch unverständlich, weshalb zwei einander so nahe-stehende Basen wie Piperidin und Diäthylamin sich so abweichend verhalten: unterscheiden sie sich doch kaum in ihrer Basizität und wenig in ihren physikalischen Eigenschaften. Noch rätselhafter wurde für uns die Angelegenheit, als wir feststellten, daß die zum Diäthylamin homologen aliphatischen Amine Di-*n*-propylamin, $(C_3H_7)_2NH$, und Di-*i*-amylamin, $(C_5H_{11})_2NH$, sich dem Diäthylamin anschließen und gleichfalls eine Spaltung der Sechs-Kohlenstoff-Kette des Dibrom-adipinsäure-esters unter Bildung

¹⁾ Bekanntlich ist es vor 15 Jahren Feist (B. 44, 135 [1911]) gelungen, aus α, β -Dibrom-glutarsäure-ester, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Einwirkung von Alkali in geringer Menge Pyromellitsäure zu erhalten, wobei mit dem Bromwasserstoff-Austritt auch eine nachträgliche Dehydrierung stattfindet. Bei beiden Reaktionen ist der Verlauf offenbar durch die große Bildungs-Tendenz des sehr stabilen, aromatischen Kerns bedingt.

von Brenztraubensäure-ester auf der einen und von α -Di-*n*-propyl- bzw. α -Di-*i*-amyl-amino-propionsäure-ester, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ (bzw. $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]$). COOC_2H_5 , auf der anderen Seite bewirken. Die Molekularvolum-Verhältnisse können hier keine Rolle spielen, denn die Molekularvolumina sind beim Diäthylamin und Piperidin fast gleich, und zwar relativ gering, und wachsen stark an beim Übergang zu Di-*n*-propyl- und noch mehr zu Di-*i*-amylamin: das „Nullpunkts-Volum“²⁾ läßt sich nämlich für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ zu 76.57, für $\text{C}_5\text{H}_{10}>\text{NH}$ zu 76.7, für $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ zu 108 und für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ zu 173 berechnen. Dann bleibt aber für die Deutung des verschiedenen Reaktionsverlaufes nur eine Erklärungsmöglichkeit, daß nämlich die Form eines cyclischen Imins vom Piperidin-Charakter und eines aliphatischen sekundärenamins genügend verschieden ist, um die zweifellos auf rein räumliche Ursachen zurückzuführenden Erscheinungen zu bedingen: das mehr scheibenförmig gebaute Piperidin-Molekül wird eher die Möglichkeit haben, sich in den engen Zwischenraum zwischen den beiden Brom-Atomen des Dibrom-adipinsäure-ester-Moleküls hineinzuschieben, ohne weitere Umformungen zu veranlassen, als die verästelte Kette des Diäthylamins und seiner Homologen. Es ist nicht leicht, einen sicheren Beweis für diese Annahme zu erbringen. Wir haben, um sie einstweilen zu stützen, ein Piperidin-Derivat herangezogen, das Seitenketten trägt und sich daher in seiner Molekülform einem aliphatischen sekundären Amin nähern muß, und zwar wählten wir zu diesem Zweck das α -Methyl- β '-äthylpiperidin (Kopellidin). Und als wir es unter denselben Bedingungen wie Diäthylamin und Piperidin auf α, α' -Dibrom-adipinsäure-ester einwirken ließen, stellten wir zu unserer größten Befriedigung fest, daß es zwar in etwas größerem Umfang als Diäthylamin den α, α' -Dikopellidino-adipinsäure-ester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{16})]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{16})]\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, liefert, daß aber der weitaus größte Teil als α -Kopellidino-propionsäure-ester, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{16})]\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, zum Vorschein kommt. Wir erblicken darin eine starke Stütze für unsere Annahme, und glauben, daß in der Dibrom-adipinsäure-Reaktion manche Anregungen für Untersuchungen auf stereochemischem Gebiet enthalten sein dürften.

Die Frage, welchen Verlauf die Reaktion bei unsymmetrisch alkylierten Adipinsäure-Derivaten nehmen wird (bei symmetrischer Substitution des Moleküls liegen die Verhältnisse von vornherein klar), haben wir bis jetzt nur an einem Beispiel, dem der leicht zugänglichen β -Methyl-adipinsäure, geprüft. Wir stellten fest, daß es sich beim α, α' -Dibrom- β -methyl-adipinsäure-ester im wesentlichen um eine durch das folgende Schema zum Ausdruck zu bringende Umsetzung handelt:



²⁾ vergl. R. Lorenz, Raum-Erfüllung und Ionen-Beweglichkeit, S. 31.

wobei neben dem basischen Monocarbonsäure-ester auch noch der ungesättigte Crotonsäure-ester entsteht: vermutlich ist der mit einem Sternchen bezeichnete Wasserstoff, bevor er nach dem Zerfall der Kette an dem mit einem Sternchen bezeichneten β -Kohlenstoff-Atom fixiert worden ist, so beweglich, daß er mit dem $N(C_2H_5)_2$ -Komplex als Diäthylamin austritt. Als weitere Umsetzungsprodukte entstehen noch wahrscheinlich der β -Methyl-muconsäure-ester, $C_2H_5OOC.CH:C(CH_3).CH:CH.COOC_2H_5$, und der gebromte Ester, $C_2H_5OOC.CH:C(CH_3).CH_2.CHBr.COOC_2H_5$, ferner der ungesättigte basische Ester, $C_2H_5OOC.CH:C(CH_3).CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].COOC_2H_5$, so daß die Reaktion im ganzen einen weit komplizierteren Charakter als beim Dibrom-adipinsäure-ester selber bekommt.

Beschreibung der Versuche.

meso- α, α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Diäthylamin.

Erwärmt man den bei 67° schmelzenden Dibrom-adipinsäure-ester (1 Mol) mit Diäthylamin (6 Mol), so erhält man nach wenigen Minuten eine klare Flüssigkeit. Die Reaktion schreitet dann unter Selbsterwärmung fort, so daß man sie, bei Verarbeitung größerer Mengen, durch Kühlung mäßigen muß. Nachdem sie nachgelassen hat, bringt man den von einem Krystallbrei erfüllten Kolben auf das Wasserbad, erwärmt noch etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn., kühlt ab und schüttelt mit Äther und überschüssiger verd. Salzsäure durch. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers an der Kolonne hinterbleibt ein Rückstand, von dem der größte Teil (fast 40% d. Th.) unter 13 mm bei $45-50^\circ$ übergeht; ein kleiner Rest destilliert erst gegen 170° , erstarrt in der Vorlage und erweist sich als gebromter Ausgangs-ester. Der niedriger siedende Teil von charakteristischem, etwas scharfem Ester-Geruch zeigt bei nochmaligem Destillieren den recht scharfen Sdp. $69-71^\circ$ unter 42 mm, 155° bei gewöhnlichem Druck, und erweist sich als Brenztraubensäure-äthylester.

0.0877 g Subst.: 0.2629 g CO_2 , 0.0877 g H_2O .

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.71, H 7.08.

Beim Zusammenbringen mit Phenyl-hydrazin tritt unter Erwärmung die Bildung des bereits bekannten Phenyl-hydrazons ein, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 118° zeigte.

0.0941 g Subst.: 11.5 ccm N (24° , 740 mm). — $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.68.

Der saure Auszug des Umsetzungsproduktes mit Diäthylamin scheidet beim Alkalisch-machen ein Öl ab, das nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat unter 13 mm der Hauptsache nach bei $80-95^\circ$ übergeht; dann steigt die Temperatur schnell, und es folgt bei $192-196^\circ$ in geringer Menge ein etwas dickflüssigerer Nachlauf. Das Niedersiedende, dessen Siedepunkt sich beim zweiten Destillieren auf $85-88^\circ$ genau einstellte, und dessen Menge fast 80% d. Th. betrug, ergab bei der Analyse scharf auf α -Diäthylaminopropionsäure-äthylester stimmende Werte.

0.1341 g Subst.: 0.3066 g CO_2 , 0.1344 g H_2O . — 0.1838 g Subst.: 13.6 ccm N (23° , 740 mm).

$C_9H_{16}O_2N$. Ber. C 62.42, H 10.98, N 8.14. Gef. C 62.37, H 11.22, N 8.31.

Beim Erwärmen mit Jodmethyl auf 100° geht der Ester in das sehr hygroskopische, feste, bei $79-80^\circ$ schmelzende Jodmethylat über.

0.1537 g Subst.: 0.1151 g AgJ. — $C_{10}H_{22}O_2NJ$. Ber. J 40.28. Gef. J 40.47.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol resultiert in guter Ausbeute der β -Diäthylamino-*n*-propylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, der als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit unter 12 mm Druck bei 78° siedet.

0.1276 g Sbst.: 0.2984 g CO_2 , 0.1489 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 63.78, H 13.06. Gef. C 64.05, H 13.07.

Die Fraktion 192—196 $^\circ$ unter 13 mm, deren Menge bei mehreren Darstellungen um 5% betrug, erwies sich als der α, α' -Tetraäthyldiamino-adipinsäure-diäthylester.

0.0934 g Sbst.: 6.8 ccm N (20 $^\circ$, 750 mm). — $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.37.

Die Verbindung stellt ein gelbes, dickes, schwach basisch riechendes Öl dar und liefert in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure ein nicht besonders gut krystallisierendes Pikrat, das sich bei 175° verfärbt und bei 185—188 $^\circ$ schmilzt.

0.1268 g Sbst.: 15.4 ccm N (21 $^\circ$, 757 mm). — $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{N}_8$. Ber. N 13.97. Gef. N 14.05.

Die durch Verseifung mit Salzsäure und übliche Aufarbeitung entstehende α, α' -Tetraäthyldiamino-adipinsäure ist zähflüssig und erstarrt nach langem Stehen zu einer glasigen, hygroskopischen Masse.

Erwärmt man den Tetraäthyldiamino-adipinsäure-ester mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so bleibt er völlig unverändert; auch bei Gegenwart von Diäthylamin, also unter den Bedingungen, welche der Umsetzung des Dibrom-adipinsäure-esters entsprechen, findet auch nicht spurenweise eine Spaltung seiner Kohlenstoff-Kette unter Bildung des Diäthylamino-propionsäure-esters statt.

racem. α, α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Diäthylamin³⁾ setzen sich in genau derselben Weise, wie vorhin geschildert, um. Bei der geringeren, zum Versuch angewandten Menge konnten wir den Brenztraubensäure-ester, der mit Äther-Dampf leicht flüchtig ist, nicht ganz mit derselben Ausbeute fassen. Der α -Diäthylamino-propionsäure-ester und der α, α' -Tetraäthyldiamino-adipinsäure-diäthylester, der hier wohl der *racem.* Reihe angehört und auch nur flüssig erhalten werden konnte, zeigten dieselben Siedepunkte wie die vorhin beschriebenen Verbindungen.

meso- α, α' -Dibrom-adipinsäure-ester und Di-*n*-propylamin.

Die Umsetzung erfolgt etwas langsamer als die Reaktion mit Diäthylamin, so daß nach 5-stdg. Erwärmen noch 20% des gebromten Esters zurückgewonnen werden können. Der Brenztraubensäure-ester wurde durch sein Phenyl-hydrizon nachgewiesen, der α -Di-*n*-propylamino-propionsäure-ester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, in fast 70% Ausbeute gefaßt. Er stellt eine basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 102—104 $^\circ$ dar.

0.1496 g Sbst.: 0.3594 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 65.62, H 11.43. Gef. C 65.54, H 11.56.

Das in Alkohol und Wasser leicht lösliche Jodmethylat zeigt den Schmp. 76° . Pikrat und Chlorhydrat sind ölig. Den α, α' -Tetra-*n*-propyldiamino-adipinsäure-ester konnten wir in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge nicht fassen.

³⁾ Nach Versuchen von Dr. E. Metz.

meso- α,α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Di-*i*-amylamin liefern ganz analog als Hauptprodukt der Reaktion den α -Di-*i*-amylamino-propionsäure-ester, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, ein basisches Öl vom Sdp.₁₅ 148–150°, dessen Salze wenig Neigung zur Krystallisation zeigen.

0.1394 g Sbst.: 0.3592 g CO₂, 0.1536 g H₂O.

C₁₅H₃₁O₂N. Ber. C 69.98, H 12.12. Gef. C 70.29, H 12.33.

meso- α,α' -Dibrom-adipinsäure-ester und Kopellidin.

Das für die Reaktion benutzte Kopellidin stellte ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form dar, wie man es bei der Reduktion des Kollidins erhält. Beim Erwärmen der beiden Stoffe auf dem Wasserbade schreitet die Reaktion recht langsam fort, so daß wir sie 20 Stdn. gehen ließen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rot und erstarrt erst nach dem Abkühlen und nur teilweise. Beim Aufarbeiten des sauren Auszuges (im ätherischen Auszug konnte leicht die Gegenwart von Brenztraubensäure-ester erkannt werden) erhielten wir 1. bei 50–60° (12 mm) unverändertes Kopellidin, 2. bei 130–132° die Hauptmenge und 3. bei 180–220° in kleiner Menge ein zähflüssiges Öl. Die Fraktion 2 erwies sich, nachdem sie noch einmal überdestilliert worden war, als reiner α -Kopellidino-propionsäure-äthylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{N} < \text{C}_8\text{H}_{16})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

0.1208 g Sbst.: 0.3033 g CO₂, 0.1207 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₃H₂₅O₂N. Ber. C 68.67, H 11.09, N 6.16. Gef. C 68.50, H 11.18, N 6.22.

Die Verbindung, deren Menge 65% beträgt, ist nur schwach gefärbt und liefert ölige Salze.

Die in 13% d. Th. sich bildende hochsiedende Fraktion geht beim nochmaligen Fraktionieren im wesentlichen bei 230–240° unter 12 mm über, ist gelblich gefärbt, sehr zähflüssig und stellt den α,α' -Dikopellidino-adipinsäure-diäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}(\text{N} < \text{C}_8\text{H}_{16})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{N} < \text{C}_8\text{H}_{16})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, dar.

0.1282 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 7.45 ccm N (28°, 749 mm).

C₂₆H₄₈O₄N₂. Ber. C 68.98, H 10.69, N 6.19. Gef. C 68.76, H 10.53, N 6.20.

α,α' -Dibrom- β -methyl-adipinsäure-diäthylester und Diäthylamin setzen sich mit etwa derselben Leichtigkeit wie die beiden α,α' -Dibrom-adipinsäure-ester mit Diäthylamin um. Der säure-unlösliche Teil der Reaktionsmasse lieferte beim Destillieren 1. unter 80 mm eine Fraktion 65–85° (Hauptmenge 65–75°), 2. unter 16 mm eine Fraktion 150–165° (Hauptmenge 155–162°), 3. unter 16 mm bei 165–185° ein gelbes, halogenhaltiges Öl. Im Kolben blieb noch ein kleiner, dunkler Rückstand.

Fraktion 1 schied beim Schütteln mit Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung ein Semicarbazon ab, das sich mit dem bei 205° schmelzenden Semicarbazon des Brenztraubensäure-esters identisch erwies.

0.0972 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 757 mm). — C₆H₁₁O₃N₃. Ber. N 24.27. Gef. N 24.17.

Das alkoholisch-wäßrige Filtrat trübte sich beim Verdünnen mit Wasser und sonderte ein leicht bewegliches Öl ab, das den Sdp. 135–137° zeigte, ester-artigen Geruch besaß, sich stark ungesättigt erwies und als Crotonsäure-ester, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, erkannt wurde.

0.1662 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.1310 g H₂O.
C₆H₁₀O₂. Ber. C 63.12, H 8.83. Gef. C 62.93, H 8.82.

Fraktion 2 enthielt noch etwas Halogen und demnach offenbar den unverbrauchten Ausgangs-Dibrom-ester, der im wesentlichen den Bestandteil der Fraktion 3 bildete. Daneben war in ihr offenbar noch der Ester C₂H₅OOC·CHBr·CH₂·C(CH₃):CH·CO₂C₂H₅ und vielleicht C₂H₅OOC·CH:CH·C(CH₃):CH·COOC₂H₅ enthalten, denn nach mehrstündigem Kochen mit Alkali in alkoholisch-wässriger Lösung und Fällen mit Salzsäure wurde eine feste Säure niedergeschlagen, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließ, bei 173⁰ schmolz und die Zusammensetzung der β -Methyl-muconsäure, COOH·CH:CH·C(CH₃):CH·COOH, besaß.

0.1088 g Sbst.: 0.2130 g CO₂, 0.0506 g H₂O.
C₇H₈O₄. Ber. C 53.84, H 5.16. Gef. C 53.41, H 5.20.

Aus dem säure-löslichen Teil der aus Diäthylamin und Dibrom-adipin-säure-ester resultierenden Reaktionsmasse könnten wir zwei flüssige Verbindungen fassen: als Hauptprodukt eine unter 16 mm bei 90—105⁰ und daneben in kleiner Menge eine von 150—170⁰ siedende. Die letztere, deren Siedepunkt sich bei nochmaligem Fraktionieren auf 160⁰ einstellte, erwies sich stark ungesättigt, enthielt nur 1 Atom Stickstoff und dürfte die Formel C₂H₅OOC·CH:C(CH₃)·CH₂·CH[N(C₂H₅)₂]·COOC₂H₅ besitzen.

0.1300 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.2317 g Sbst.: 10 ccm N (24⁰, 760 mm).

C₁₅H₂₇O₄N. Ber. C 63.12, H 9.54, N 4.91. Gef. C 62.96, H 9.55, N 4.96.

Die niedriger siedende Fraktion, die bei gewöhnlichem Druck bei 204—208⁰ sott, war fast reiner α -Diäthylamino-*n*-buttersäure-äthyl-ester, dem aber der Analyse zufolge (C₁₀H₂₁O₂N. Ber. C 62.38, H 11.06. Gef. C 63.11, H 11.03) noch etwas α -Diäthylamino-propionsäure-ester beigelegt war. Auch das Jodmethylat zeigte keinen ganz scharfen Schmelzpunkt, und ebenso war die durch Verseifung in der üblichen Weise erhaltene α -Diäthylamino-*n*-buttersäure nicht völlig einheitlich und scharf schmelzend zu fassen.

α, α' -Dibrom-korksäure-diäthylester und Diäthylamin⁴⁾.

Der bereits von Willstätter⁵⁾ dargestellte α, α' -Dibrom-korksäure-ester, C₂H₅OOC·CHBr·[CH₂]₄·CHBr·COOC₂H₅, dessen Siedepunkt unter 14 mm wir konstant bei 213⁰ fanden und der zweifellos, wie auch aus dem weiteren hervorgeht, ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von *meso*- und *racem*-Ester darstellt, setzt sich in der Kälte recht träge mit Diäthylamin um. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade lieferte der säure-lösliche Teil der Reaktionsmasse mit über 80% Ausbeute ohne eine Spur einer niedriger siedenden Fraktion den α, α' -Tetraäthyldiamino-korksäure-diäthylester als schwach basisch riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkt wie der gebromte Ester (212⁰ unter 14 mm).

0.1075 g Sbst.: 0.2531 g CO₂, 0.1036 g H₂O. — 0.1395 g Sbst.: 9.05 ccm N (24⁰, 760 mm).

C₂₀H₄₀O₄N₂. Ber. C 64.45, H 10.82, N 7.52. Gef. C 64.23, H 10.78, N 7.45.

Auch der basische Ester ließ weder durch Destillation noch über seine sehr wenig krystallisations-freudigen Salze (von denen z. B. das Pikrat

⁴⁾ Nach Versuchen von Hrn. E. Metz. ⁵⁾ B. 28, 665 [1895].

den unscharfen Schmp. 157—161° zeigte) eine Trennung in raum-isomere Formen zu. Wohl aber gelingt dies bei der ihm zugrunde liegenden Säure. Wenn man sie in der üblichen Weise durch Verseifung mit HCl, Behandlung mit Ag₂O, dann mit H₂S und Eindampfen der wäßrigen Lösung gewinnt, so erhält man sie als feste Masse, die beim Zerreiben mit kaltem Alkohol einen festen, nicht hygroskopischen, bei 228—230° schmelzenden Teil liefert.

0.0987 g Sbst.: 0.2187 g CO₂, 0.0881 g H₂O.

C₁₆H₃₂N₂O₄. Ber. C 60.72, H 10.20. Gef. C 60.45, H 10.00.

Die alkohol. Lösung scheidet beim Fälln mit Äther eine isomere, sich erst ölig abscheidende, allmählich fest werdende, ungemein hygroskopische Säure ab, die nach gutem Trocknen über Phosphorperoxyd bei 215—220° schmilzt.

0.1089 g Sbst.: 0.2420 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₁₆H₃₂N₂O₄. Ber. C 60.72, H 10.20. Gef. C 60.62, H 9.99.

Beide Säuren sind optisch inaktiv; welche von ihnen der *meso*- und welche der *racem*. Form entspricht, haben wir nicht untersucht.

α,α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester und Diäthylamin.

Die Umsetzung des auch schon von Willstätter (l. c.) dargestellten α,α'-Dibrom-pimelinsäure-esters, C₂H₅OOC.CHBr.[CH₂]₃.CHBr.COOC₂H₅, mit Diäthylamin führt ganz wie in der Korksäure-Reihe zum α,α'-Tetraäthyldiamino-pimelinsäure-ester, C₂H₅OOC.CH[N(C₂H₅)₂].[CH₂]₃.CH[N(C₂H₅)₂].COOC₂H₅, als einzigem stickstoff-haltigem Reaktionsprodukt (Ausbeute rund 80%). Der Ester siedet unter 15 mm um 200°, ist schwach gelblich gefärbt und zeigt den üblichen basischen Geruch.

0.1110 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₁₈H₃₈O₄N₂. Ber. C 63.64, H 10.68. Gef. C 63.53, H 10.51.

Von den Salzen konnte das Pikrat fest, aber unscharf (107—113°) schmelzend gewonnen werden, was wie bei der vorhin beschriebenen homologen Verbindung durch das Vorliegen raum-isomere Formen bedingt sein dürfte. Die bei der Verseifung des Esters resultierende α,α'-Tetraäthyldiamino-pimelinsäure läßt durch Behandlung mit kaltem absol. Alkohol ganz ähnlich wie in der homologen Reihe die Herausarbeitung einer nicht hygroskopischen, scharf bei 231° schmelzenden Komponente zu.

0.1060 g Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

C₁₆H₃₀O₄N₂. Ber. C 59.56, H 10.00. Gef. C 59.30, H 9.98.

Die isomere, im Alkohol gelöst bleibende und daraus mit Äther fällbare Säure schmilzt bei 208—212° und ist so stark hygroskopisch, daß bei der Analyse ganz scharf stimmende Werte nicht erlangt werden konnten.

α,α'-Dibrom-glutarsäure-diäthylester und Diäthylamin.

Aus dem bei der Bromierung der Glutarsäure entstehenden Gemisch von α,α'-Dibrom-säuren läßt sich bekanntlich⁶⁾ die *meso*-α,α'-Dibrom-glutarsäure, COOH.CHBr.CH₂.CHBr.COOH, leicht in ganz reiner Form vom Schmp. 170° herausarbeiten. Wir haben sie zum Ausgangspunkt unserer Versuche genommen, indem wir sie durch Verestern in den zugehörigen Diäthylester verwandelten. Seine Umsetzung mit Diäthylamin verläuft nur zum geringen Teil (13%) unter Bildung des α,α'-Tetraäthyldiamino-

⁶⁾ vergl. Auwers, B. 24, 2230 [1891]; Thiele, A. 314, 309 [1901].

glutarsäure-diäthylesters, $C_2H_5OOC \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot COO \cdot C_2H_5$, welcher unter 15 mm bei 165° als leicht bewegliche, stark basisch riechende Flüssigkeit destilliert.

0.1436 g Sbst.: 0.3240 g CO_2 , 0.1302 g H_2O .

$C_{17}H_{34}O_4N_2$. Ber. C 61.64, H 10.37. Gef. C 61.55, H 10.15.

Bei der Destillation des Tetraäthyldiamino-glutarsäure-esters, wahrscheinlich aber auch schon des Dibrom-glutarsäure-esters, scheint ebenso wie bei der Destillation des α, α' -Dibrom-adipinsäure-esters bereits eine partielle Umlagerung der ursprünglich einheitlichen *meso*-Form einzutreten, denn als wir den basischen Ester verseiften und die Tetraäthyldiaminosäure mit Alkohol behandelten, erhielten wir, wie in den vorbergehenden Beispielen, einen nicht hygroskopischen, in Alkohol schwer löslichen Teil (A) vom Schmp. 222° und einen in Alkohol löslichen, hygroskopischen Teil (B), der sich schon von 213° ab verflüssigte.

0.1292 (A), 0.1124 (B) g Sbst.: 0.2700, 0.2328 g CO_2 , 0.1106, 0.0937 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 56.90, H 9.55. Gef. C 57.01, 57.18, H 9.36, 9.33.

Die Hauptmenge des Dibrom-glutarsäure-esters geht bei der Umsetzung mit Diäthylamin in eine stickstoff-freie Substanz über, die beim Destillieren im Vakuum, nachdem kleine Mengen unverbrauchten Dibrom-esters bis 200° abgetrennt worden sind, sich von etwa $210-270^{\circ}$ als dickes, rötlich gefärbtes Öl verflüchtigt und aus der sich beim Stehen in nicht unerheblicher Menge ein krystallisierter, bei 52° schmelzender Stoff absetzt: er ließ sich leicht als Pyromellitsäure-äthylester identifizieren. Der Rest besitzt sehr nahe die Zusammensetzung dieses Esters ($C_{18}H_{22}O_8$. Ber. C 59.00, H 6.05. Gef. C 58.94, H 5.77. Mol.-Gew. Ber. 366. Gef. 363) und dürfte noch sehr erhebliche Mengen davon enthalten. Daneben enthält er noch Bestandteile von ungesättigtem Charakter, darunter zweifellos den Dihydro-pyromellitsäure-ester, das Produkt des Bromwasserstoff-Austritts aus 2 Mol. Dibrom-glutarsäure-ester.

306. H. Kast und H. Selle: Über den angeblichen Krystallwasser-Gehalt des Knallquecksilbers.

[Aus d. Abteil. für Sprengstoffe d. Chemisch-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 2. August 1926.)

In der Literatur findet man mehrfach die Ansicht vertreten, daß das Knallquecksilber $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalte. Man hat u. a. geglaubt, in diesem Gehalt die Ursache der Hygroskopizität des technischen Knallquecksilber-Kaliumchlorat-Satzes suchen zu müssen.

Abgesehen davon, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Krystallwasser-Gehalt und Hygroskopizität nur insofern bestehen könnte, als das wasser-freie Produkt Krystallwasser aufzunehmen vermag, ist es auch vom sprengtechnischen Standpunkt unwahrscheinlich, daß im Knallquecksilber Krystallwasser vorhanden ist, weil dieses die Explosionswärme erniedrigen und damit die Sprengwirkung beeinträchtigen würde und auch sonst, wenn es nicht sehr fest gebunden wäre, Nachteile, besonders hinsichtlich der Lager-Beständigkeit des Knallquecksilbers, zur Folge hätte.