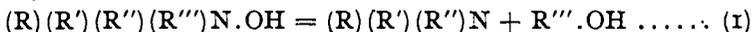


426. Julius von Braun und Edwin R. Buchman:  
Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde (V. Mitteil.).

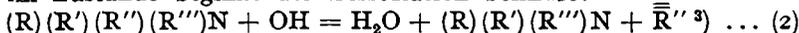
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Vor einiger Zeit hat<sup>1)</sup> der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Teuffert und K. Weißbach bei einer Weiterentwicklung der zuerst von Hanhart und Jngold<sup>2)</sup> über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde geäußerten Ansichten sehr wahrscheinlich gemacht, daß dieser Zerfall teils bei undissoziierten Molekülen stattfindet, — und dann wird der am schwächsten gebundene, d. h. unter aliphatischen Resten der kleinste, bei der Abspaltung bevorzugt —:



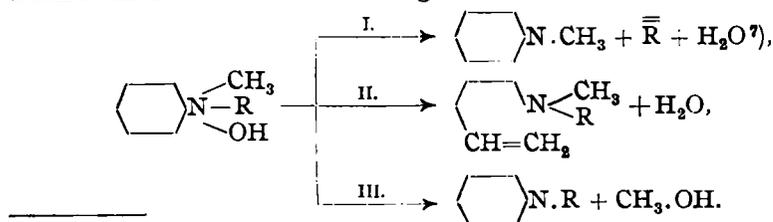
teils auf der Wechselwirkung zwischen dem substituierten Ammonium und den OH-Ionen beruht — und dann wird derjenige Rest bevorzugt, dessen zu N  $\beta$ -ständiges H-Atom besonders locker gebunden ist, d. h. sich besonders stark im Zustande beginnender Dissoziation befindet:



Durch Variation der äußeren Bedingungen kann man infolgedessen die Richtung des Zerfalls beeinflussen: man kann den Umfang von (1) erhöhen, wenn das quartäre Hydroxyd in einem Lösungsmittel erhitzt wird, welches, wie z. B. Glycerin, nur in geringem Maße Elektrolyte dissoziiert, und umgekehrt den Zerfall nach (2) vergrößern, wenn man der quartären Base eine KOH-Lösung zusetzt, d. h. die Konzentration der OH-Ionen erhöht.

Wir haben nunmehr, um die Richtigkeit unserer Schlüsse an weiterem Material zu prüfen, die bisher mit offenen quartären Basen  $R.N(CH_3)_3.OH$  ausgeführten Versuche auf eine konstitutiv etwas verschiedene Gruppe von quartären Ammoniumhydroxyden, auf Piperidin-Derivate der Formel  $C_5H_{10}>N(R)(CH_3).OH$  übertragen. Schon vor einer Reihe von Jahren hat zwar der eine von uns im Anschluß an frühere Versuche von A. W. Hofmann über das Methyl-äthyl-<sup>4)</sup> und von Schotten über das Methyl-isoamyl- und Methyl-benzyl-piperidiniumhydroxyd<sup>5)</sup> zwei orientierende Versuche über die Methyl-propyl- und Methyl-butyl-Verbindung gemacht<sup>6)</sup>; es wurde aber bei diesen Versuchen nicht genügend auf den Ausschluß des  $CO_2$  der Luft geachtet, so daß die erhaltenen Zahlen sicher nicht frei von Fehlern sind. Die von uns nunmehr mit möglichster Sorgfalt ausgeführten Versuche umfassen die 5 unten tabellarisch zusammengestellten Basen und wurden sowohl in Glycerin-Lösung als auch in Gegenwart von konzentriertem wäßrigem KOH bewerkstelligt.

Ganz allgemein ist bei einer Verbindung von der oben angeführten Formel ein Zerfall in drei Richtungen zu erwarten:



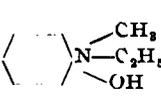
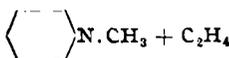
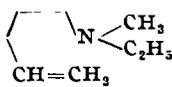
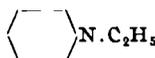
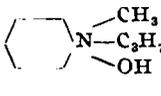
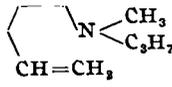
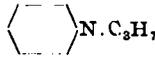
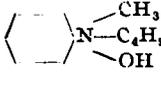
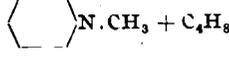
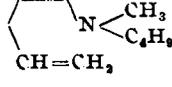
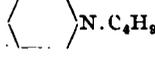
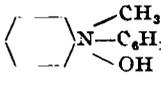
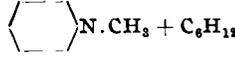
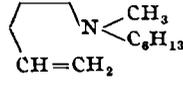
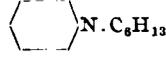
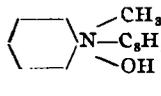
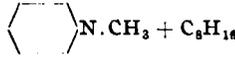
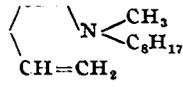
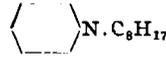
<sup>1)</sup> A. 472, 121 [1929].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 997.

<sup>3)</sup>  $\bar{R}''$  soll das aus  $R''$  durch Wegnahme des  $\beta$ -ständigen H-Atoms resultierende Olefin bedeuten. <sup>4)</sup> B. 14, 660 [1881]. <sup>5)</sup> B. 15, 421 [1882]. <sup>6)</sup> B. 42, 2532 [1909].

<sup>7)</sup>  $\bar{R}$  bedeutet das dem Rest R entsprechende Olefin.

Die Spaltungen I und II, deren gegenseitiges quantitatives Verhältnis von der Natur von R abhängen wird, entsprechen der Gleichung (2), müssen also bei Anwendung von KOH bevorzugt, bei Gegenwart von Glycerin dagegen zurückgedrängt werden, während im letzteren Falle die der Gleichung (1) entsprechende Spaltung III eine Erhöhung erfahren muß. Mit dieser Voraussicht stimmten nun voll und ganz unsere Ergebnisse, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

			KOH	Glycerin	
1.		I. →		71	74
		II. →		17.5	13.5
		III. →		0	0
2.		→		35	33.5
		→		53.5	24.5
		→		0	21
3.		→		30.5	29
		→		59	26.5
		→		0	24
4.		→		28	24.5
		→		59	30
		→		0	26.5
5.		→		27.5	20.5
		→		60	32
		→		0	27



freier Flamme erhitzt, bis die Zersetzung beendet war und das Glycerin anfang zu destillieren. Bei den KOH-Versuchen war die völlige Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  ohne Bedeutung, und das Eindampfen konnte auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden.

### 1. Methyl-äthyl-piperidiniumhydroxyd.

Das bereits bekannte Jodid (Schmp.  $292^{\circ}$ ; ber. J 49.77, gef. J 49.47) liefert mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  nach dem Entfernen des Wassers die quartäre Base als klares Öl, das bis gegen  $60^{\circ}$  beständig ist, darüber hinaus anfängt sich zu zersetzen. Beim Destillieren schließt man an den Destillierkolben eine gut gekühlte Vorlage und zwei mit einer genügenden Menge Brom beschickte Waschflaschen an. Nach Beendigung der Spaltung werden die im Destillierapparat noch befindlichen Spaltungsprodukte mit Wasserstoff in die Vorlagen herübergespült, die Waschflaschen mit eiskalter Bisulfit-Lösung, die gut gekühlte Vorlage mit konz. KOH-Lösung versetzt und das Äthylenbromid auf der einen, die basischen Spaltprodukte auf der anderen Seite untersucht.

Bei den Glycerin-Versuchen erhielten wir im Durchschnitt aus 25 g quartärem Jodid 13.6 g = 74% Äthylenbromid und 8.35 g eines bei  $100-120^{\circ}$  (Hauptmenge  $105-110^{\circ}$ ) siedenden Basen-Gemisches (A), das in seiner Zusammensetzung und Dichte ( $0.811^{10}$ ) eine Mittelstellung zwischen *N*-Methyl-piperidin ( $d = 0.819$ ) und dem Aufspaltungsprodukt II ( $d = 0.770$ ) einnahm, ferner mit Jodmethyl ein ganz unscharf schmelzendes Jodmethylat lieferte. Um das Mengen-Verhältnis der beiden Bestandteile zu bestimmen, wurde mit  $\text{Pd} + \text{H}_2$  hydriert, wobei 4.09 g Subst. 169 ccm  $\text{H}_2$  ( $23^{\circ}$ , 756 mm) aufnahmen; daraus ergibt sich für A ein Gehalt von 6.7 g (= 69%) Methyl-piperidin, und von 1.65 g (= 13.5%) Aufspaltungsbase. Die Anwesenheit von *N*-Äthyl-piperidin ist zu negieren, da dann die Menge des Äthylenbromids kleiner hätte ausfallen müssen<sup>11</sup>).

Die KOH-Versuche lieferten analoge Ergebnisse: aus 25 g quartärem Jodid wurden 13 g (= 70.5%) Äthylenbromid und 8.9 g des Basen-Gemisches A erhalten. 4.058 g davon nahmen 219 ccm  $\text{H}_2$  ( $21^{\circ}$ , 747 mm) auf, woraus sich 6.7 g (= 69%) für  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$  und 2.2 g (= 17.5%) für  $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ergeben.

Das Überraschende an unseren Versuchen im Vergleich zu den früheren Versuchen A. W. Hofmanns (l. c.) ist, daß aus dem Methyl-äthyl-piperidiniumhydroxyd nicht quantitativ Äthylen gebildet wird, sondern daß auch der Ring, wenngleich in geringem Betrage, eine Öffnung erleidet.

### 2. Methyl-*n*-propyl-piperidiniumhydroxyd.

Die Versuchs-Anordnung bei der Propylverbindung war die gleiche wie bei der Äthylverbindung; das Propylen wurde als Propylenbromid gefaßt. 25 g quartäres Jodid lieferten beim Glycerin-Versuch 6.3 g = 33.5% einheitlich bei  $139-140^{\circ}$  siedendes Propylenbromid und ein Basen-Gemisch A, dessen Sdp. bei  $106-163^{\circ}$  lag und dessen Menge 8.8 g betrug. Die Dichte ( $0.802$ ) lag tiefer als die Dichte des *N*-Methyl-piperidins ( $0.818$ ) und des

<sup>10</sup>)  $d^{20}$ ; das gleiche gilt für die im folgenden angegebenen Dichten.

<sup>11</sup>) Wenn sie etwas zu hoch im Vergleich zu  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$  ausfällt, so ist das durch die Schwierigkeit bedingt,  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$  völlig quantitativ zu erfassen.

*N*-Propyl-piperidins (0.825), die Analyse lieferte einen undefinierbaren Mittelwert. 2.43 g A nahmen bei der Hydrierung 165 ccm  $H_2$  (26°, 758 mm) auf, woraus für A die Gegenwart von 3.2 g (= 24.5%)  $C_5H_9.N(CH_3).C_3H_7$  folgt. Aus dem Propylenbromid-Wert folgen 33.5%, d. h. 3.1 g *N*-Methyl-piperidin, der Rest (2.5 g = 21%) muß auf *N*-Propyl-piperidin entfallen.

Einfacher gestalteten sich die Ergebnisse bei der KOH-Spaltung: Die Menge Propylenbromid war hier fast die gleiche (35%), die Dichte von A (Menge 10.2 g aus 25 g Jodid) geringer (0.790), was auf Zunahme des Gehalts am Ringspaltungs-Produkt hinwies. In der Tat absorbierten 2.39 g 295 ccm  $H_2$  (23°, 757 mm), was zu einem Gehalt von 7.0 g (= 53.5%) an ungesättigtem Amin und 3.2 g (= 35%) an gesättigtem Amin führt. Da diese Zahl sich mit der Propylen-Menge deckt, so ist anzunehmen, daß *N*-Propyl-piperidin in merklicher Ausbeute nicht entsteht.

### 3. Methyl-*n*-butyl-piperidiniumhydroxyd.

Die Trennung der den Butylrest enthaltenden Basen vom *N*-Methyl-piperidin ist hier so einfach, daß auf das Erfassen des Butylens verzichtet werden konnte. 25 g Methyl-*n*-butyl-piperidiniumjodid lieferten mit KOH in einer Menge von 10.7 g ein von 98–183° siedendes Basen-Gemisch das sich durch sorgfältiges Destillieren an der Kolonne in eine Fraktion 100–110° (Hauptmenge 106°) (A) und eine Fraktion 172–183° (B) zerlegen ließ.

A zeigte die Dichte (0.818) des *N*-Methyl-piperidins, ergab dessen Pikrat (Schmp. 218°) und dessen sich bei 346° zersetzendes Jodmethylat. Die Menge betrug 30.5%. B (8.06 g = 59%) siedete im wesentlichen bei 74–76° unter 20 mm, zeigte die niedrige Dichte 0.780 und besaß die Zusammensetzung des ungesättigten Aufspaltungsproduktes  $C_5H_9.N(CH_3).C_4H_9$ .

4.881 mg Subst.: 13.820 mg  $CO_2$ , 5.890 mg  $H_2O$ .

$C_{10}H_{21}N$ . Ber. C 77.42, H 13.60. Gef. C 77.22, H 13.50.

Mit Jodmethyl vereinigte es sich nicht allzu energisch zu einem sehr hygroskopischen Jodmethylat, mit Pikrinsäure zu einem in Wasser schwer löslichen Pikrat vom Schmp. 80°, mit Pt +  $H_2$  nahm es genau 2 Atome H auf unter Bildung einer gesättigten, bei 182° siedenden Base von etwas geringerer Dichte (0.765).

4.100 mg Subst.: 11.55 mg  $CO_2$ , 5.26 mg  $H_2O$ .

$C_{10}H_{23}N$ . Ber. C 76.4, H 14.75. Gef. C 76.83, H 14.35.

Das so gebildete *n*-Amyl-*n*-butyl-methyl-amin,  $C_5H_{11}.N(CH_3).C_4H_9$ , gibt ein in Wasser auch schwerlösliches Pikrat vom Schmp. 87° und ein Jodmethylat, das sehr wasser-löslich, aber im Gegensatz zum Jodmethylat der ungesättigten Base nicht hygroskopisch ist. Schmp. 112°.

Beim Spalten in Glycerin entstand in etwas niedrigerer Ausbeute (9.15 g aus 25 g Jodid) ein Amin-Gemisch, das sich durch Fraktionieren ebenso glatt in *N*-Methyl-piperidin (Sdp. 100–110°, 2.6 g = 29%) und einen höher (170–180°) siedenden basischen Teil (6.55 g) zerlegen ließ. Dieser war, wie die Untersuchung der Derivate zeigte (z. B. Pikrat: Schmp. 90 bis 102°) nicht einheitlich, besaß die Dichte 0.800 und eine Zusammensetzung, die auf ein Gemisch von *N*-Butyl-piperidin und dem Aufspaltungs-

produkt schließen ließ. Damit in Einklang wurden bei der Hydrierung weniger als 2 Atome H aufgenommen: 2.10 g Sbst. absorbierten 195 ccm  $H_2$  (20°, 749 mm), woraus sich errechnen läßt, daß die oben erwähnten 6.55 g aus 3.65 g  $C_5H_9 \cdot N(CH_3) \cdot C_4H_9$  (= 26.5%) und 2.9 g  $C_5H_{10}N \cdot C_4H_9$  (= 24%) bestehen. Das bei 177–178° siedende Produkt der Hydrierung besteht demnach annähernd zur Hälfte aus *N*-Butyl-piperidin- und Amyl-butyl-methyl-amin-Molekülen, womit sich Dichte (0.790) und Analyse in Einklang befinden ( $C_9H_{19}N$ . Ber. C 76.60, H 13.58. —  $C_{10}H_{23}N$ . Ber. C 76.4, H 14.75. — Gef. C 76.51, H 14.2).

#### 4. Methyl-*n*-hexyl-piperidiniumhydroxyd.

*N*-Hexyl-piperidin wurde aus *n*-Hexylbromid (1 Mol.) und Piperidin (2 Mol.) durch Vermischen in der Kälte, kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und die übliche weitere Aufarbeitung gewonnen. Es siedet unter 22 mm bei 110° und besitzt einen basischen, zugleich aber fettartigen Geruch. Die Dichte beträgt 0.830.

0.2490 g Sbst.: 0.7125 g  $CO_2$ , 0.3060 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{23}N$ . Ber. C 78.10, H 13.61. Gef. C 78.00, H 13.75.

Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche, nicht hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei 200°, das in Alkohol schwer lösliche Pikrat bei 106°, das sich langsam in Äther bildende Jodmethylat bei 124°.

0.1426 g Sbst.: 0.1072 g AgJ. —  $C_{12}H_{18}NJ$ . Ber. J 40.80. Gef. J 40.63.

Bei der KOH-Spaltung resultierten aus 25 g quartärem Jodid 12.8 g einer basisch und zugleich nach ungesättigtem Kohlenwasserstoff riechenden Flüssigkeit, die zwischen 65° und 220° übergang und sich durch sorgfältige Destillation in eine Fraktion bis etwa 120° (A) und eine zweite 200–220° (Hauptmenge 215–220°) (B) trennen ließ.

A — 3.8 g — erwies sich als sehr annähernd äquimolekulares Gemisch von Hexen und *N*-Methyl-piperidin (Ausbeute an beiden demnach 28%), die durch verd. Säure getrennt werden konnten. Der Kohlenwasserstoff zeigte den bekannten Sdp. 62° und die Dichte 0.673, das Methyl-piperidin soll fast konstant bei 106° und lieferte in reiner Form die bekannten Derivate.

B — 8.7 g — stellte das reine Aufspaltungsprodukt dar (Ausbeute 59%); der Sdp. lag unter 21 mm bei 108–109°, die Dichte betrug 0.790.

0.1218 g Sbst.: 0.3510 g  $CO_2$ , 0.1528 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{26}N$ . Ber. C 78.69, H 13.77. Gef. C 78.59, H 14.04.

Das in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 61.5°, das Jodmethylat, das sich langsam bildet, ist ölig. Bei der Hydrierung mit Pd +  $H_2$  werden genau 2 Atome H aufgenommen unter quantitativer Bildung des *n*-Hexyl-*n*-amyl-methyl-amins,  $C_6H_{13} (C_5H_{11})N \cdot CH_3$ .

4.930 mg Sbst.: 14.005 mg  $CO_2$ , 6.42 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_{27}N$ . Ber. C 77.84, H 14.60. Gef. C 77.48, H 14.57.

Dieses siedet unter 25 mm bei 113–114°, besitzt die Dichte 0.778, liefert auch ein in Wasser schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 64° und ein zwar festes, aber äußerst hygroskopisches Jodmethylat.

Spaltet man das Methyl-hexyl-piperidiniumhydroxyd in Glycerin und zerlegt das Spaltungsprodukt durch Destillation in die gleichen zwei Fraktionen wie oben, so ist A etwas geringer, besteht aber auch aus äquimole-

kularen Mengen von Hexen und *N*-Methyl-piperidin ((24.5%). B (8.05 g aus 25 g Jodid), das unter 25 mm bei 106–113° übergeht, die Dichte 0.807 besitzt und ein unscharf (44–105°) schmelzendes Pikrat liefert, besitzt die Zusammensetzung eines Gemisches von *N*-Hexyl-piperidin und dem Aufspaltungsprodukt  $C_5H_9 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_{13}$  und nimmt weniger als 2 Atome H auf: 2.34 g schluckten 178 ccm  $H_2$  (21°, 748 mm), woraus sich 26.5% für *N*-Hexyl-piperidin und 30% für das Aufspaltungsprodukt berechnen. Die Analyse des bei 216–220° siedenden Hydrierungsproduktes lieferte dementsprechend 77.89% für C und 14.25% für H, während sich für  $C_{11}H_{19}N$  C 78.10, H 13.61, für  $C_{12}H_{27}N$  C 77.84, H 14.60 berechnen; die Dichte ergab sich zu 0.800; das Pikrat schmolz unscharf von 57° bis 65°.

##### 5. Methyl-*n*-octyl-piperidiniumhydroxyd.

Das wie das Hexyl-piperidin dargestellte *N*-*n*-Octyl-piperidin siedet unter 25 mm bei 142°, unter 18 mm bei 135° und besitzt einen nicht sehr starken, sperma-ähnlichen Geruch.

0.1452 g Sbst.: 0.4210 g  $CO_2$ , 0.1826 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{27}N$ . Ber. C 79.19, H 13.70. Gef. C 79.08, H 14.07.

Die Dichte ist gleich 0.834; das in Wasser leicht lösliche, nicht hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei 189°, das in Wasser schwer lösliche Pikrat bei 70°, das Jodmethylat ist hygroskopisch (Schmp. 131°).

0.1160 g Sbst.: 0.0801 g AgJ. —  $C_{14}H_{30}NJ$ . Ber. J 37.44. Gef. J 37.24.

Das bei der KOH-Spaltung erhaltene Reaktionsprodukt wurde — genau wie in der Hexylreihe — in einen niedriger (108–140°, Hauptmenge 108–114°) siedenden Teil (A) und einen höher siedenden Rest (B) auseinanderfraktioniert. A (4.25 g aus 25 g quartärem Jodid) erwies sich als äquimolekulares Gemisch von Octen und *N*-Methyl-piperidin und ließ sich glatt mit verd. Säure in die beiden Bestandteile trennen. Das Octen ( $C_8H_{16}$ . Ber. C 85.7, H 14.3. Gef. C 86.0, H 13.99) zeigte den bekannten Sdp. 121° und die Dichte 0.715, das Methyl-piperidin (Ausbeute 27.5%) wurde als rein charakterisiert. Als einheitlich und rein erwies sich B (9.35 g), dessen Sdp. zu 139–140° unter 22 mm gefunden wurde und welches das ungesättigte Aufspaltungsprodukt darstellte.

0.1125 g Sbst.: 0.3272 g  $CO_2$ , 0.1415 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{28}N$ . Ber. C 79.62, H 13.85. Gef. C 79.33, H 14.07.

Die Dichte betrug 0.796; das Pikrat erwies sich ölig, das Chlorhydrat ungemein hygroskopisch, das in Alkohol äußerst leicht lösliche Jodmethylat konnte auch nur als Öl gewonnen werden. Die zu einer Aufnahme von genau 2 Atomen führende Hydrierung ergab das *n*-Octyl-*n*-amyl-methyl-amin,  $C_8H_{17} \cdot (C_5H_{11})N \cdot CH_3$ , als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 132° und der Dichte 0.790, deren Salze genau so ölig bzw. zerfließlich wie die der ungesättigten Base sind.

0.1605 g Sbst.: 0.4620 g  $CO_2$ , 0.2108 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{31}N$ . Ber. C 78.82, H 14.67. Gef. C 78.50, H 14.70.

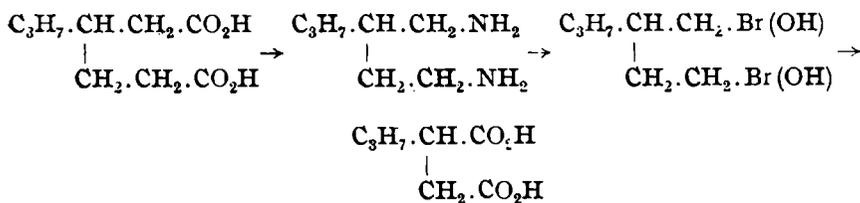
Bei der Spaltung in Glycerin entstand A in etwas geringerer Ausbeute als bei der KOH-Spaltung (3.1 g aus 25 g Jodid), bestand aber im übrigen aus demselben äquimolekularen Gemisch von Octen und *N*-Methyl-piperidin, das somit in 20.5-proz. Ausbeute gefaßt werden konnte. Die Menge von B betrug fast soviel (3.95 g) wie beim KOH-Versuch,

aber die Substanz, deren Sdp. unter 20 mm um 135° lag und für deren Dichte wir 0.812, ferner bei der Analyse 78.97 C und 13.85 H fanden, war hier inhomogen: bei der Hydrierung wurden weniger als 2 Atome H, nämlich 139 ccm (20°, 750 mm) von 2.03 g Sbst. aufgenommen, was bei der Umrechnung 32% ungesättigtes Spaltprodukt und 27% Octyl-piperidin ergibt. Die Analyse des Hydrierungsproduktes, das bei 126–132° (16 mm) siedete, die Dichte 0.808 besaß und dessen Chlorhydrat unscharf von 145–150° schmolz und hygroskopisch war, stimmte mit diesem Ergebnis (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. C 79.19, H 13.70. — C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>N. Ber. C 78.82, H 14.67. — Gef. C 78.99, H 14.23).

**427. Julius v. Braun und Werner Keller:  
Konfigurations-Bestimmungen in der Terpenreihe (V. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 10. August 1931.)

Im Sinne des in der II. und IV. Abhandlung<sup>1)</sup> skizzierten Arbeits-Programms bot sich als eine der Hauptaufgaben bei der Konfigurations-Ermittlung von Terpenverbindungen, deren optische Aktivität durch die Gruppe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH — CH < bedingt oder mitbedingt ist (Limonen, Silvestren, Carvon, Menthon usw.) die genetische Verknüpfung der *d*- und *l*-Formen der Isopropyl-bernsteinsäure mit den beiden Formen der β-Isopropyl-adipinsäure. Nachdem es im hiesigen Institut gelungen war, eine bequeme Darstellungsmethode für die inaktive β-Isopropyl-adipinsäure auszuarbeiten<sup>2)</sup> und sie selber ebenso wie die *d,l*-Isopropyl-bernsteinsäure<sup>1)</sup> in die zwei Antipoden zu spalten<sup>3)</sup>, traten wir an diese Aufgabe heran und wählten zunächst den gleichen Weg, der zur Überführung der rechtsdrehenden β-Methyl-adipinsäure in die rechtsdrehende β-Methyl-bernsteinsäure benutzt worden war<sup>4)</sup>. Er sollte im Sinne der Formeln:



über das β-Isopropyl-α, δ-diamino-butan zum β-Isopropyl-α, δ-dibrom-butan, dann zum entsprechenden Glykol und schließlich zur Bernsteinsäure führen.

Im Gegensatz zur Methylreihe erwies es sich leider in der Isopropylreihe nicht möglich, das Ziel zu erreichen: wohl gelingt es — wie wir zur Orientierung zunächst in der *d,l*-Reihe feststellten —, von der Isopropyl-adipinsäure aus äußerst glatt zum Isopropyl-tetramethylendiamin zu kommen, aber die Umformung von dessen Dibenzoylderivat mit PBr<sub>5</sub> verläuft mit so erheb-

<sup>1)</sup> B. 62, 1050, 2585 [1929].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, A. 472, 67 [1929].

<sup>3)</sup> Bei der Isopropyl-bernsteinsäure hatten wir leider übersehen, daß ganz kurz vor uns Henry und Page (Journ. chem. Soc. London 1928, 70) die Spaltung mit zahlenmäßig fast gleichem Ergebnis durchgeführt hatten.

<sup>4)</sup> J. v. Braun u. F. Jostes, B. 59, 1444 [1926].