

chlorid, letzterer elementares Bor. Die gefundene Menge Bormethyl (97 ccm) entsprach der nach der Zerfallsgleichung $3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \rightarrow \text{BCl}_3 + 2\text{B}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $3\text{B}_2(\text{CH}_3)_4 \rightarrow 4\text{B}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{B}$ zu erwartenden (100 ccm).

Zusammenfassung.

Die durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Borchlorid nach: $2\text{BCl}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$ und $\text{BCl}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$ gewinnbaren teilweise methylierten Borchloride $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ und $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ sind unbeständig und disproportionieren sich leicht unter Bildung von Bormethyl und Borchlorid: $3\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{BCl}_3$ bzw. $3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \rightarrow 2\text{B}(\text{CH}_3)_3 + \text{BCl}_3$. Dementsprechend ist umgekehrt aus Bormethyl und Borchlorid kein $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ oder $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ darstellbar.

Das bei der Umsetzung von Monochlorbor-methyl mit Natriumamalgam zu erwartende Dibor-tetramethyl: $2\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{B}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{NaCl}$ konnte wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht als solches, sondern nur in Form seiner Disproportionierungsprodukte: $3\text{B}_2(\text{CH}_3)_4 \rightarrow 2\text{B} + 4\text{B}(\text{CH}_3)_3$ gefaßt werden.

Für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung und der vorangegangenen Arbeit über die Unterborsäure und ihre Ester¹⁶⁾ standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung.

277. Charley Gustafsson: Über einige Abkömmlinge des 3.5-Diketo-piperidins. Ein Beitrag zur Kenntnis der Enol-Betaine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors, Finnland.]

(Eingegangen am 28. Mai 1937.)

Wie ich früher in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben habe¹⁾, kann man *N*-Acetyl-sarkosin-äthylester (I) (S. 1594) durch Kondensation von Chlor-aceton mit Sarkosin-äthylester darstellen. Dieser erleidet bei der Behandlung mit Natriumpulver die Dieckmannsche Kondensation. Nach Behandlung der Reaktionsprodukte mit Methyljodid und Chlorwasserstoff wurden zwei krystallisierende Verbindungen erhalten, die Abkömmlinge des 3.5-Diketo-piperidins waren. Die eine von ihnen hielt ich zuerst für 1.1.4.4-Tetramethyl-3.5-diketo-piperidiniumjodid. Das war indes ein Irrtum, der genannte Stoff hat nämlich die Strukturformel VIII. I dürfte das erste Beispiel für einen δ -Ketosäure-ester mit einem Stickstoffatom in der Kette zwischen der Keto- und der Estergruppe sein. Auch 3.5-Diketo-piperidine sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Indes waren die Ausbeuten nicht befriedigend. Später ist es mir jedoch gelungen, mittels fast quantitativ verlaufenden Reaktionen Abkömmlinge des 3.5-Diketo-piperidins darzustellen. Einige von diesen Verbindungen haben Enolbetain-Struktur, zeigen aber keine Ähnlichkeit mit den von F. Kröhnke²⁾ kürzlich beschriebenen Enolbetainen.

¹⁾ Finska Kemistsamfund. Medd. **45**, 98—103 [1936] (C. **1936** II, 3421).

²⁾ B. **68**, 1177 [1935]; **70**, 538, 543, 1114 [1937].

N-Acetyl-sarkosin-äthylester (I) gibt mit Methyljodid in guter Ausbeute dessen Jodmethylat (II), das beim Behandeln mit Natriumäthylat in Äthanol Dieckmanns Kondensation erleidet. Die Reaktion verläuft heftig und vollzieht sich in warmer, verdünnter Lösung in einigen Minuten fast quantitativ. Primär erhält man wahrscheinlich das Natriumenolat des 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-piperidiniumjodids, welches jedoch Natriumjodid abspaltet, wobei eine in Äthanol unlösliche Verbindung $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$ ausfällt. Wenn diese in wäßriger Lösung mit Silberoxyd behandelt wird, erhält man, außer Natriumhydroxyd und Silberjodid, das Monohydrat des 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-piperidinium-betains (III). III kann als das innere Enolat einer quartären Ammoniumbase IV aufgefaßt werden, deren Kation eine saure β -Diketon-Gruppe enthält, die betainartig die basische Komponente neutralisiert. Das wasserfreie Betain kann leicht durch Erhitzen des Monohydrats im Vakuum dargestellt werden. Gemäß den modernen Ansichten über die Struktur der Enolate befindet sich der Anionteil in III in mesomerem Gleichgewicht zwischen den Enol- und Ketozuständen.

Daß die bei den obenerwähnten Reaktionen entstandene Verbindung wirklich die Konstitutionsformel III hat, geht daraus hervor, daß sie in salzsaurer Lösung von Kaliumpermanganat zu Methylimino-diessigsäure-chlormethylat (V) oxydiert wird. Außerdem gibt sie mit Ferrichlorid eine rote Enolreaktion und reagiert mit Alkyljodiden und mit Halogenen wie ein Enolat.

III ist ein typisches Betain. Es reagiert vollkommen neutral, ist äußerst hygroskopisch, farblos und bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zersetzt sich aber um etwa 240°, ohne zu schmelzen. Es ist in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Pyridin und Dioxan praktisch unlöslich, in Wasser, Methanol und kochendem Äthanol dagegen leicht löslich. Gleich vielen anderen Betainen schmeckt es süß. Mit Natriumjodid gibt es eine Molekülverbindung $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$, die mit der bei der Esterkondensation erhaltenen Verbindung identisch ist. Mit Strontiumbromid erhält man eine andere Molekülverbindung $(C_7H_{11}O_2N)_2SrBr_2 + 2H_2O$. Diese Verbindungen sind den von P. Pfeiffer³⁾ näher untersuchten Molekülverbindungen zwischen Neutralsalzen und dem Trimethylbetain des Glykokolls ganz ähnlich. Wie andere Betaine addiert auch III Säuren, wobei man wohlkrystallisierende Verbindungen erhält. Mit Salzsäure gibt es 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-piperidiniumchlorid (VI), mit Salpetersäure das entsprechende Nitrat und mit Jodwasserstoff eine anomale Verbindung $(C_7H_{11}O_2N)_2HJ$. In wäßriger Lösung reagieren diese Säureverbindungen kongosauer. Alle diese Eigenschaften sind für wahre Betaine typisch. Wie III geben auch die obengenannten Neutralsalzverbindungen und die Säureverbindungen mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

Wenn III mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol gekocht wird, erhält man 1.1-Dimethyl-3-methoxy-5-keto- Δ^3 -piperidiniumjodid (VII). Die Struktur dieser Verbindung ist durch eine quantitative Methoxylbestimmung und durch ihre neutralen Eigenschaften bewiesen. Sie kann mit schlechter Ausbeute aus III und Methyljodid in Methanol auch in Abwesenheit von Alkoholat dargestellt werden. Dann erhält man als Nebenprodukt kleine Mengen des anomalen Hydrojodids $(C_7H_{11}O_2N)_2HJ$. Diese

³⁾ Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 140.

Tatsache beweist, daß neben der Alkylierung am Sauerstoff gleichzeitig eine andere Reaktion stattfindet, bei welcher Jodwasserstoff abgespalten und dann an unverändertes Ausgangsmaterial gebunden wird. Wahrscheinlich tritt Methylierung auch am zentralen Kohlenstoffatom ein, wonach die *C*-methylierte Verbindung, unter Bildung von *C*-methyliertem Enolbetain oder dessen anomalem Hydrojodid, Jodwasserstoff abspaltet. Es ist mir jedoch nicht gelungen, diese Verbindungen zu isolieren.

Mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Äthanol gibt III die *O*-äthylierte Verbindung VIII.

III entfärbt in Methanol-Lösung unter Eiskühlung momentan zwei Äquivalente Brom. Wenn die Reaktion in konzentrierter Lösung ausgeführt wird, fällt ein schneeweißer, krystallinischer, sauer reagierender Stoff aus, 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-4-brom-piperidiniumbromid (IX). Beim Umkrystallisieren aus Methanol-Äthanol spaltet IX teilweise Bromwasserstoff ab unter Bildung von 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-4-brom-piperidiniumbetain (X). Für präparative Zwecke wird diese Bromwasserstoffabspaltung am besten durch Neutralisation von IX mit verd. Natronlauge ausgeführt.

Auch X ist ein Enolbetain mit deutlichen Betain-Eigenschaften. Es hat einen hohen Schmelzpunkt, löst sich in Wasser und Methanol, ist aber in Äthanol, Äther, Benzol und Chloroform praktisch unlöslich. Es ist farblos und reagiert vollkommen neutral, gibt aber mit Bromwasserstoff das obenerwähnte, kongosaure Bromid IX.

Das Bromatom zwischen den Ketogruppen in X vermindert jedoch die Fähigkeit des Enolbetains, Additionsverbindungen zu bilden. Daher ist X in krystallwasserfreiem Zustand stabil. Jedenfalls erhält man mit Natriumbromid keine Molekülverbindung, und das Bromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. In methylalkoholischer Lösung gibt X (sowie auch IX) mit Ferrichlorid eine braune Enolreaktion, die jedoch bei Zusatz von wenig Wasser wieder verschwindet.

Das Bromatom in X ist am zentralen Kohlenstoffatom covalent gebunden und daher gegen Silbernitrat in wäßriger Lösung beständig. Mit Bromwasserstoff reagiert X bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dagegen wird bei Siedehitze allmählich Brom in Freiheit gesetzt. Mit Jodwasserstoff reagiert es schon in der Kälte schnell. In dieser Beziehung gleicht X anderen, am zentralen Kohlenstoffatom bromierten β -Diketonen⁴⁾, was die Annahme unwahrscheinlich macht, daß das Bromatom durch sogenannte α, γ -Wanderung⁵⁾ in die 2-Stellung gewandert wäre.

III reagiert auch mit Jod. Die Reaktion wird am besten in wäßriger Lösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat ausgeführt. Man erhält dann 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-4-jod-piperidiniumbetain (XI), ein jodiertes Enolbetain, das dem bromierten Enolbetain X sehr ähnelt. Wie andere am zentralen Kohlenstoffatom jodierte β -Diketone⁶⁾ wird auch XI von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff schnell reduziert.

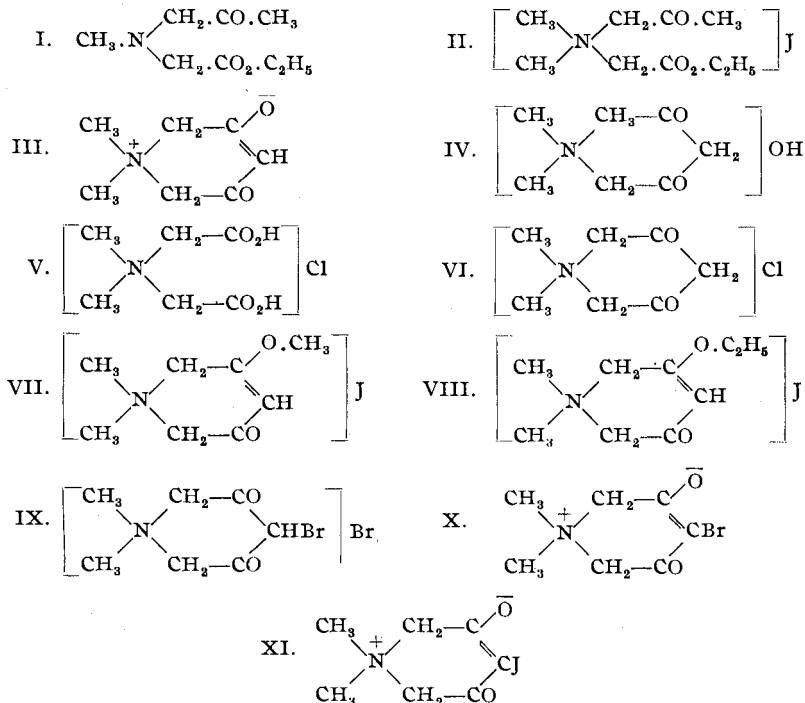
Wir haben gesehen, wie die obengenannten Enolbetaine Eigenschaften besitzen, die für Betaine im allgemeinen typisch sind. In dieser Hinsicht

⁴⁾ T. Voitila (Fjäder), Ann. Acad. Scient. fenn. (A) **46**, Nr. 7, S. 39 [1937].

⁵⁾ E. L. Hirst u. A. K. Macbeth, Journ. chem. Soc. London **121**, 2171 [1922]; T. Voitila (Fjäder), a. a. O. S. 14, 31.

⁶⁾ T. Voitila (Fjäder), a. a. O. S. 86.

unterscheiden sie sich von den von F. Kröhnke beschriebenen Enolbetainen. Namentlich seine „Methin-Enolbetaine“ weichen in hohem Maße von dem gewöhnlichen Betaintypus ab. Sie sind farbige, häufig niedrig schmelzende, unbeständige und alkalisch reagierende Verbindungen, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen, in Wasser aber oft schwerlöslich sind. Ihr Methin-Wasserstoff ist ungemein reaktionsfähig und reagiert z. B. leicht mit Benzoesäure-anhydrid. Die oben beschriebene Verbindung III, die nach F. Kröhnke ein „Methin-Enolbetain“ ist, reagiert indes nicht mit diesem Anhydrid und verhält sich auch im übrigen wie die früher bekannten Betaine und β -Diketone. Dieses Ergebnis ist kaum überraschend, denn es ist unverständlich, warum gerade die Enolbetaine von den übrigen Betainen so vollständig verschieden sein sollen. Daher scheint es mir, daß F. Kröhnkes Verbindungen keine typischen Vertreter der Betaingruppe sind. Wahrscheinlich sind ihre Betain-Eigenschaften, wie diejenigen vieler Phenolbetaine mit aromatisch gebundenem heterocyclischen Stickstoffatom⁷⁾, gestört. Diese Phenolbetaine stehen jedoch den übrigen Betainen viel näher als die Verbindungen Kröhnkes.



Beschreibung der Versuche.

Sarkosin-äthylester: Sarkosin-äthylester wurde nach dem Verfahren von W. Staudt⁸⁾ dargestellt. Bei der Nitrilsynthese verwendete ich indes keine äußere Kühlung, sondern versetzte das Reaktionsgemisch stückweise mit Kohlensäureschnee. Dann war es nicht nötig, Kohlendioxyd durch das Gemisch zu leiten, und die Synthese ging 15—20-mal schneller als früher.

⁷⁾ H. Decker u. G. Dunant, A. **358**, 296ff. [1908].

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **146**, 286 [1925].

N-Acetonyl-sarkosin-äthylester: Eine Lösung von 30 g Sarkosin-äthylester in 45 ccm absol. Äthanol wurde mit 30 g Chlor-aceton und 45 g wasserfreiem, feinpulverisiertem Natriumcarbonat versetzt, mit kaltem Wasser gekühlt, oft geschüttelt und nach einigen Tagen filtriert. Das Filtrat wurde im Vak. von Äthanol befreit und der Rückstand 2-mal im Vak. fraktioniert. Sdp.₈ 95—96°. Ausb. 30 g, 68% d. Th. Farblose, dünnflüssige, alkalisch reagierende Flüssigkeit.

137.0 mg Sbst.: 279.4 mg CO₂, 105.3 mg H₂O. — 112.2 mg Sbst.: 7.8 ccm N₂ (15.2°, 764.1 mm).

C₈H₁₆O₃N. Ber. C 55.45, H 8.73, N 8.09. Gef. C 55.62, H 8.60, N 8.27.

N-Acetonyl-sarkosin-äthylester-jodmethylat: Gleiche Gewichtsteile Aminoester und Methyljodid in Äthanol wurden vermischt, die Mischung nach einem Tage mit Äther versetzt und das ausgeschiedene Jodmethylat aus Äthanol-Äther umkrystallisiert. Ausb. 75% d. Th. Farblose Tafeln, Schmp. 131—134° (Zers.).

5.595 mg Sbst.: 7.045 mg CO₂, 2.950 mg H₂O. — 5.898 mg Sbst.: 0.218 ccm N₂ (21°, 762.5 mm). — 194.9 mg Sbst.: 6.20 ccm 0.0986-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator).

C₉H₁₆O₃NJ. Ber. C 34.28, H 5.76, N 4.45, J 40.28.

Gef. ,, 34.34, ,, 5.90, ,, 4.31, ,, 39.81.

Esterkondensation des Jodmethylats: 18 g Jodmethylat wurden in 40 ccm warmem absol. Äthanol gelöst und mit einer warmen Lösung von 1.4 g Natrium in 25 ccm absol. Äthanol versetzt. Es fiel ein beinahe farbloses Pulver aus, das nach dem Erkalten der Mischung abfiltriert wurde. Ausb. 10 g, 98% d. Th. Es wurde aus 90-proz. Äthanol umkrystallisiert. Lange, farblose, seidenglänzende, weiche Nadeln in dichten strahlenförmigen Bündeln. Leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die Substanz reagiert vollkommen neutral. Schmp. 236—239° (Zers.).

6.924 mg Sbst.: 11.68 mg CO₂, 3.835 mg H₂O. — 314.2 mg Sbst.: 4.45 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator). — 289.3 mg Sbst.: 27.2 mg Na₂SO₄.

C₂₆H₄₄O₈N₄.NaJ. Ber. C 47.03, H 6.21, J 17.77, Na 3.22.

Gef. ,, 46.01, ,, 6.20, ,, 17.90, ,, 3.04.

Monohydrat des 1.1-Dimethyl-3.5-diketo-piperidinium-betains: (C₇H₁₁O₂N)₄.NaJ wurde in wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Silberoxyd versetzt. Die so erhaltene Mischung wurde filtriert, das Filtrat im Vak. bei 80° von Wasser befreit und der gelbe Rückstand 2-mal aus Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 65% d. Th. Beinahe farblose (nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblose), neutral reagierende, in Wasser, Methanol und kochendem Äthanol leichtlösliche, in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Pyridin und Dioxan unlösliche Prismen. Sie zersetzen sich allmählich bei 240°, schmelzen aber nicht bis 300°.

5.957 mg Sbst.: 11.510 mg CO₂, 4.263 mg H₂O. — 4.791 mg Sbst.: 0.362 ccm N₂ (19.5°, 764 mm).

C₇H₁₃O₃N. Ber. C 52.79, H 8.24, N 8.80. Gef. C 52.70, H 8.01, N 8.86.

Wasserfreies Betain: 44.8 mg Betainhydrat wurden 35 Min. im Vak. auf 120° erhitzt. Gewichtsabnahme 5.2 mg, 11.6% statt 11.4%.

6.539 mg Sbst.: 14.305 mg CO₂, 4.380 mg H₂O. — 6.770 mg Sbst.: 0.578 ccm N₂ (20°, 749 mm).

C₇H₁₁O₂N. Ber. C 59.53, H 7.86, N 9.93. Gef. C 59.66, H 7.50, N 9.81.

Oxydation des Enolbetains: Das Betainhydrat wurde in verd. Salzsäure gelöst und bei Zimmertemperatur unter Umrühren portionsweise mit 4,5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, wobei diese sich momentan unter Gasentwicklung entfärbte. Nachdem die Oxydation beendet war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absol. Äthanol von Manganochlorid befreit, mit Methanol gekocht und von ungelöstem Kaliumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Äther versetzt, wobei eine organische Substanz ausfiel, die aus Methanol-Äther umkrystallisiert wurde. Farblose, kleine, kongosauer reagierende Nadeln. Schmp. 207—208° (Zers.). Misch-Schmp. mit einem Präparat von Methylimino-diessigsäure-chlormethylat (dargestellt wie unten beschrieben ist, Schmp. 210—211° [Zers.]) 208—209°.

Methylimino-diessigsäure-chlormethylat: Diese Verbindung ist früher von J. v. Braun dargestellt worden⁹⁾. Das obengenannte Kontrollpräparat wurde indes in folgender Weise bereitet: Methylimino-diessigsäure-äthylester¹⁰⁾ wurde mit Methyljodid in Äthanol versetzt und das so entstandene Jodmethylat aus Äthanol-Äther umkrystallisiert. Ausb. 85% d. Th. Farblose Nadeln, Schmp. 118—120°.

197.9 mg Sbst.: 5.75 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator).

C₁₀H₂₀O₄NJ. Ber. J 36.78. Gef. J 36.73.

Das Jodmethylat wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Silberchlorid in bekannter Weise behandelt, filtriert, mit Salzsäure versetzt, gekocht, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Methanol-Äther umkrystallisiert. Ausb. 70% d. Th. Farblose, kleine, kongosauer reagierende Nadeln. Schmp. 210—211° (Zers.).

131.9 mg Sbst.: 13.40 ccm 0.0995-n. NaOH (Phenolphthalein).

C₆H₁₂O₄NCl. Ber. Äquiv.-Gew. 98.8. Gef. Äquiv.-Gew. 98.9.

Molekülverbindung mit Natriumjodid: Eine Mischung von Betainhydrat mit überschüss. Natriumjodid wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand 2-mal aus Äthanol umkrystallisiert. Lange, farblose, seidenglanzende, weiche Nadeln. Schmp. 238—240° (Zers.). Misch-Schmp. mit dem bei der Esterkondensation erhaltenen Präparat 237—240°.

115.1 mg Sbst.: 1.64 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator).

C₂₈H₄₄O₈N₄.NaJ. Ber. J 17.77. Gef. J 18.01.

Molekülverbindung mit Strontiumbromid: Aus den Komponenten in gleicher Weise wie das voranstehende Präparat dargestellt. Farblose Prismen aus Methanol-Äthanol.

104.6 mg Sbst.: 3.73 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator).

C₁₄H₂₂O₄N₂.SrBr₂ + 2H₂O. Ber. Br 28.25. Gef. Br 28.38.

Wird im Vak. bei 150° wasserfrei. Farblose, sehr hygroskopische Masse.

59.7 mg Sbst.: 2.26 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator).

C₁₄H₂₂O₄N₂.SrBr₂. Ber. Br 30.18. Gef. Br 30.13.

Chlorid: Eine Lösung des Betainhydrats in verd. Salzsäure wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol-Äther umkrystallisiert. Farblose, kongosauer reagierende Nadeln,

⁹⁾ B. 41, 2126 [1908].

¹⁰⁾ E. A. Prill u. S. M. Mc Elvain, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1239 [1933].

die sich an der Luft allmählich rötlich färben. Leicht löslich in Wasser und Methanol. Unlöslich in Äther und Benzol. Schmp. 213—214⁰ (Zers.).

5.754 mg Sbst.: 10.030 mg CO₂, 3.58 mg H₂O. — 5.093 mg Sbst.: 0.331 ccm N₂ (21⁰, 762.5 mm). — 8.538 mg Sbst.: 6.865 mg AgCl (Mikro-Carius).

C₇H₁₂O₂NCl. Ber. C 47.31, H 6.81, N 7.89, Cl 19.97.
Gef. „ 47.54, „ 6.96, „ 7.58, „ 19.89.

Nitrat: Aus den Komponenten gleich voranstehendem Präparat dargestellt. Kongosauer reagierende, farblose, flache Nadeln aus Äthanol. Schmp. (Zers. unter Rotfärbung) 179—181⁰.

4.063 mg Sbst.: 6.110 mg CO₂, 2.130 mg H₂O. — 6.581 mg Sbst.: 0.749 ccm N₂ (21.5⁰, 768 mm).

C₇H₁₂O₆N₂. Ber. C 41.16, H 5.93, N 13.72. Gef. C 41.00, H 5.87, N 13.33.

Anomales Jodid: Aus den Komponenten wie oben. Lange, farblose, kongosauer reagierende Nadeln aus Äthanol-Äther. Schmp. 209—210⁰ (Zers.).

4.496 mg Sbst.: 6.775 mg CO₂, 2.220 mg H₂O. — 8.456 mg Sbst.: 0.481 ccm N₂ (20⁰, 766 mm). — 4.652 mg Sbst.: 6.45 ccm 0.01048-n. Na₂S₂O₃ (nach Leipert).

C₁₄H₂₃O₄N₂J. Ber. C 40.96, H 5.65, N 6.83, J 30.95.
Gef. „ 41.10, „ 5.53, „ 6.68, „ 30.74.

Methylierung des Enolbetains: Die Molekülverbindung (C₇H₁₁O₂N)₄NaJ wurde in Methanol, das einen Überschuß an Natrium-methylat enthielt, gelöst, mit einem großen Überschuß von Methyljodid versetzt, und 2 Tage im Wasserbade auf 40⁰ erwärmt. Nach dem Erkalten der Mischung wurde das Natrium als Chlorid mit chlorwasserstoffhaltigem Äthanol ausgefällt und abfiltriert. Beim Versetzen des Filtrats mit Äther fiel das Methylierungsprodukt (79% d. Th.) nebst kleinen Mengen ölicher Stoffe aus. Die erhaltene Verbindung wurde 2-mal aus Äthanol umkrystallisiert. Farblose, rosettenförmig krystallisierende, neutral reagierende, in Wasser leicht lösliche, in Äther und Benzol unlösliche Nadeln. Schmp. (Zers. unter Rotfärbung) 169—171⁰.

4.112 mg Sbst.: 5.134 mg CO₂, 1.735 mg H₂O. — 7.721 mg Sbst.: 0.331 ccm N₂ (22⁰, 751 mm). — 104.5 mg Sbst.: 3.72 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator). — 6.264 mg Sbst.: 4.83 mg AgJ (korr.) (nach Zeisel).

C₈H₁₄O₂NJ. Ber. C 33.91, H 4.99, N 4.95, J 44.84, Methoxyl 10.96.
Gef. „ 34.06, „ 4.72, „ 4.90, „ 45.00, „ 10.19.

Äthylierung des Enolbetains: Die Molekülverbindung (C₇H₁₁O₂N)₄NaJ wurde in Äthanol mit Natriumäthylat und Äthyljodid (wie oben) behandelt (Ausb. 57% d. Th.) und das Reaktionsprodukt aus Äthanol 2-mal umkrystallisiert. Farblose, kammförmig krystallisierende, neutral reagierende, in Wasser leichtlösliche, in Äther und Benzol unlösliche Nadeln. Schmp. 175—176⁰ (Zers.).

7.450 mg Sbst.: 9.92 mg CO₂, 3.69 mg H₂O. — 3.883 mg Sbst.: 0.167 ccm N₂ (23.0⁰, 756.0 mm). — 42.4 mg Sbst.: 1.44 ccm 0.0996-n. AgNO₃ (Chromat-Indicator).

C₉H₁₆O₂NJ. Ber. C 36.36, H 5.43, N 4.72, J 42.73.
Gef. „ 36.31, „ 5.54, „ 4.93, „ 42.93.

Bromierung des Enolbetains: 204.4 mg Enolbetain-hydrat verbrauchten in Methanol-Lösung unter Eiskühlung momentan 27.2 ccm 0.096-n. Bromlösung. Ein Äquivalent Substanz verbrauchte also 2.03 Äquivalente Brom. Eine konzentrierte Lösung von Enolbetain-hydrat wurde

unter Kühlung und Umrühren tropfenweise mit Brom in Methanol versetzt. Es fiel ein farbloser, krystallinischer Stoff, unter momentaner Entfärbung des Broms, aus. Ausb. 85% d. Th. Kongosauer reagierende, in Wasser leicht-lösliche Nadeln. Schmp. 203—204° (Zers.).

192.0 mg Sbst.: 6.2 ccm 0.0995-n. NaOH (Phenolphthalein).

$C_7H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Äquiv.-Gew. 300.9. Gef. Äquiv.-Gew. 311.2.

Beim Umkrystallisieren aus Methanol-Äthanol wurde Bromwasserstoff abgespalten.

Bromiertes Enolbetain: Das bei der Bromierung erhaltene Bromid wurde in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit verd. Natronlauge neutralisiert und in Vakuumexsiccator zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde 2-mal aus Methanol-Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 82% d. Th. Schmp. 229—231° (Zers.).

5.057 mg Sbst.: 7.045 mg CO_2 , 2.04 mg H_2O . — 7.301 mg Sbst.: 0.405 ccm N_2 (21.5°, 768 mm). — 7.504 mg Sbst.: 6.455 mg AgBr (Mikro-Carius).

$C_7H_{10}O_2NBr$. Ber. C 38.18, H 4.58, N 6.37, Br 36.32.

Gef. „ 37.99, „ 4.51, „ 6.50, „ 36.60.

Jodierung des Enolbetains: 136.0 mg der Molekülverbindung $(C_7H_{11}O_2N)_4NaJ$ wurden in wässr. Lösung, in Gegenwart eines Überschusses an Natriumbicarbonat, mit 0.1-n. Jod titriert, wobei 14.83 ccm verbraucht wurden. Ein Äquivalent Enolbetain verbrauchte also 1.944 Äquivalente Jod. Bei Ausführung der Reaktion in größerem Maßstab konnte das jodierte Enolbetain, nach Entfernen der anorganischen Stoffe, isoliert werden. Es wurde aus Wasser-Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 43% d. Th. Schneeweiße, glänzende, dünne, in Wasser lösliche, in Äthanol, Äther und Benzol unlösliche Tafeln. Sie reagierten vollkommen neutral und gaben mit Silbernitrat keinen Niederschlag. In Methanol-Lösung erhielt man mit Ferrichlorid eine braune Farbe, die bei Zusatz von Wasser wieder verschwand. Schmp. 213—214° (Zers.).

6.240 mg Sbst.: 7.215 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O . — 8.497 mg Sbst.: 0.387 ccm N_2 (21°, 751 mm). — 4.876 mg Sbst.: 10.45 ccm 0.01048-n. $Na_2S_2O_3$ (nach Leipert).

$C_7H_{10}O_2NJ$. Ber. C 31.46, H 3.78, N 5.25, J 47.53.

Gef. „ 31.53, „ 3.62, „ 5.23, „ 47.51.

278. Julius v. Braun und Adolf v. Friedrich-Liebenberg: Höhere ω, ω' -Dihalogenverbindungen, II. Mittel.: 1.12-Dibromdodekan aus Adipinsäure.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 21. Juni 1937.)

Wie kürzlich¹⁾ mitgeteilt wurde, kann ein Dibromid $Br(CH_2)_nBr$ durch halbseitige Oxarylierung $[Br(CH_2)_n \cdot O \cdot C_6H_5]$, Na-Behandlung $[C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_{2n} \cdot O \cdot C_6H_5]$, katalytische Hydrierung $[C_6H_{11} \cdot O \cdot (CH_2)_{2n} \cdot O \cdot C_6H_{11}]$ und Behandlung mit rauchender HBr in ein Dibromid $Br[CH_2]_{2n}Br$ mit doppelt so langer Kohlenstoffkette übergeführt werden. Bei der Bedeutung, welche diesem Weg für die synthetische Gewinnung recht hochmolekularer ω, ω' -Dihalogenverbindungen zukommen dürfte, haben wir uns bemüht,

¹⁾ B. 70, 973 [1937].