

**120. Adolf Müller und Wenzel Vanc\*): Bildung von  $\omega$ . $\omega'$ -Oxidoalkanen und  $\omega$ . $\omega'$ -Dibrom-dialkyläthern aus diprimären Glykolen und Bromwasserstoff.\*\*)**

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 31. Juli 1944.)

Die Darstellung von  $\omega$ . $\omega'$ -Dibrom-alkanen in größeren Mengen erfolgt nach den bisherigen Erfahrungen am besten durch Einleiten von Bromwasserstoff in die entsprechenden Glykole bei etwa 100° bis 140° und führt zu Ausbeuten bis etwa 90% der Theorie<sup>1)</sup>. Über die hierbei entstandenen Nebenprodukte war bisher nichts bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion in der Butan-, Hexan-, Heptan- und Nonan-Reihe untersucht. Es zeigte sich, daß aus Glykolen, HO.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.OH, und Bromwasserstoff bei höheren Temperaturen neben Dibromalkanen, Br[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>Br, in der Butan-, Hexan- und anscheinend auch noch in der Heptan-Reihe Oxidoalkane (Epoxyalkane, cyclische Oxyde), [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>>O, und in allen Fällen Dibromdialkyläther, Br[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.O.[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>Br, gebildet werden. Der Bromwasserstoff wirkt daher unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auf diprimäre Glykole außer unter Ersatz von Hydroxyl durch Brom auch intra- und intermolekular wasserabspaltend.

Während die Oxidoalkane bis zur Ringgliederzahl 6 gut bekannt und vielfach untersucht sind, liegen nur wenige Arbeiten über die höheren Ringhomologen vor. Das 1.6-Oxido-hexan wurde erstmalig von A. Franke und Mitarbeitern<sup>2)</sup> durch Wasserabspaltung aus Hexandiol-(1.6) mittels 57-proz. Schwefelsäure bei etwa 133° im Gemisch mit 1.4-Oxido-hexan und 1.5-Oxido-hexan (welche durch Ringverengung entstehen) erhalten. Es macht nur etwa 1.5% des Isomerenmisches aus. Seine Konstitution wurde durch Spaltung mit Bromwasserstoffsäure und Überführung des Dibromids in Korksäure bewiesen. In einer unter Leitung von A. Franke ausgeführten Arbeit<sup>3)</sup> wird die Reindarstellung von 1.6-Oxido-hexan durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Hexamethylenbromhydrin, Br[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.OH, in etwa 33-proz. Ausbeute beschrieben (Sdp. 121—122°, C, H-Bestimmung, Konstitutionsbeweis durch Oxydation zu Adipinsäure). In analoger Reaktion bildet sich anscheinend auch das 1.7-Oxido-heptan<sup>3)</sup> in etwa 5-proz. Ausbeute (Analyse und Konstitutionsbeweis stehen noch aus). Endlich wurden 1.14-Oxido-tetradecan und 1.15-Oxido-pentadecan von M. Stoll und W. Scherrer<sup>4)</sup> (auf anderem Wege) bereitet.

Aus der Reihe der  $\omega$ . $\omega'$ -Dihalogen-dialkyläther sind bisher nur Vertreter bis zum Butyl bekannt. Bemerkenswert in dem vorliegenden Zusammenhang ist die Bildung von 3.3'-Dibrom-dipropyläther bei der Destillation von Trimethylenglykol mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure

\*) Auszug aus W. Vanc, Diplom-Arbeit Wien 1944.

\*\*\*) Zugleich XII. Mitteil. über vielgliedrige cyclische Verbindungen. XI. Mitteil.: B. 74, 416 [1941].

1) Ph. Cluit, *Helv. chim. Acta* 9, 264 [1926]; J. v. Braun u. A. v. Friedrich-Liebenberg, B. 70, 1600 [1937]; W. H. Carothers u. Mitarbb., *Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 5288 [1930]; *Org. Syntheses*, New-York, 20, 24 [1940]; *vergl. a.* 15, 24 [1935]; F. Asinger u. H. Eckoldt, B. 76, 583 [1943].

2) *Monatsh. Chem.* 69, 169, 176 [1936].

3) G. Gailer, *Dissertat.* Wien 1937.

4) *Helv. chim. Acta* 19, 735 [1936].

und konz. Schwefelsäure in etwa 15-proz. Ausbeute (neben Trimethylenbromid und Trimethylenbromhydrin)<sup>5)</sup>. Der wie weiter unten beschrieben erhaltene 4,4'-Dibrom-dibutyläther wurde bereits von K. Ziegler und H. Holl<sup>6)</sup> dargestellt, ausgehend vom Diäthylenglykol über den 2,2'-Dibrom-diäthyläther mittels der Malonestersynthese, nachfolgender Reduktion des 3,3'-Dicarbomethoxy-dipropyläthers,  $\text{CH}_3\text{O.CO.}[\text{CH}_2]_3\text{.O.}[\text{CH}_2]_3\text{.CO.OCH}_3$ , nach Bouveault-Blanc und Umsetzung des Diols mit Phosphortribromid.

Da die Oxidoalkane bei höherer Temperatur durch Bromwasserstoff unter Bildung von Dibromalkanen aufgespalten werden, wurde bei einigen Versuchen gleichzeitig mit dem Bromwasserstoff ein lebhafter Stickstoffstrom durchgeleitet, um die gebildeten Oxidoalkane möglichst rasch zu entfernen. Hierdurch entstanden allerdings trotz guter Kühlung gewisse Verluste an Oxidobutan und wohl auch an Oxidohexan, wie am Geruch deutlich zu erkennen war. Aus der Tafel sind folgende Tatsachen zu ersehen:

Tafel.

	Versuch Nr.	Glykol in g	Bromierungstemp. in °	Bromierungsdauer in Stdn.	Ausbeute in g			Undestill. Rückstand in g	Ausbeute in % d. Th.			Summe	Anmerkung
					Oxidoalkan	Dibromalkan	Dibromdiäthyläther		Oxidoalkan	Dibromalkan	Dibromdiäthyläther		
Butanreihe	1	45	80	2 $\frac{1}{2}$	6.3	65.2	1.3	1.0	17.4	60.4	1.8	79.6	Stickstoff
"	2	90	135	1 $\frac{3}{4}$	49.5	52.6	1.9	1.3	68.7	24.4	1.3	94.4	Rührer
Hexanreihe	3	118	100	6	0.6	211	16.9	1.6	0.6	87.0	9.8	97.4	Stickstoff
"	4	300	115	5	—	531	45.0	—	—	85.8	10.3	—	Rührer
"	5	300	150	5	3.2	538	35.3	1.2	1.3	87.0	8.1	96.4	Rührer
"	6	59	195	2 $\frac{1}{2}$	3.6	69.6	21.0*	1.8	7.2	57.1	24.4	88.7	Stickstoff
Heptanreihe	7	200	115	4 $\frac{1}{2}$	sehr wenig	348	18.1	4.8	—	89.0	6.4	95.4	Rührer
"	8	132	200	3	1.1	200	29.0	4.9	1.0	77.5	15.1	93.6	Rührer
Nonanreihe	9	80	130	3	—	133	5.1	0.4	—	93.2	4.8	98.0	Rührer

\* Enthält viel höhersiedende Anteile, Sdp., 150—204°.

Die Menge des gebildeten Oxidoalkans wird wesentlich beeinflusst: 1) überwiegend von der Ringgliederzahl, 2) von der Temperatur. Die Ausbeute an Oxyd ist erwartungsgemäß beim fünfgliedrigen Ring weitaus am höchsten, so daß bei etwa 135° das Tetrahydrofuran zum Hauptprodukt der Reaktion wird. (Bei weiterer Temperatursteigerung würde die Ausbeute an Tetrahydrofuran voraussichtlich noch zunehmen.) Sie ist beim siebengliedrigen Ring viel niedriger und sinkt beim Heptandioldiols noch mehr ab. In der Nonanreihe konnte (bei etwa 130°) überhaupt

<sup>5)</sup> O. Kamm u. W. H. Newcomb, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 2228 [1921].

<sup>6)</sup> A. 528, 150 [1937].

keine Oxydbildung festgestellt werden. Die Ausbeute an Oxyd steigt allgemein mit der Temperatur.

Die Ausbeute an Dibromdialkyläther ist in der Butanreihe beträchtlich kleiner als in der Hexan-, Heptan- und Nonanreihe. Der Einfluß der Temperatur geht aus den bisherigen Versuchen noch nicht klar hervor.

Als hinreichender Beweis für die Konstitution des hier erhaltenen Tetrahydrofurans wurde neben der Bildungsweise die Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten und ihr Vergleich mit bekannten Werten angesehen. Das 1,6-Oxido-hexan, dessen Siedepunkt übereinstimmend mit G. Gailer<sup>3)</sup> bei 120° gefunden und dessen Dichte, Brechungsexponent und Molrefraktion erstmalig bestimmt wurden, ergab durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in über 90-proz. Ausbeute Dibromhexan, welches sich glatt in das bekannte 1,6-Diphenoxy-hexan überführen ließ (Misch-Schmp.). Eine Ringverengerung, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure<sup>7)</sup> auf diprimäre Glykole eintritt (vergl. oben), scheint daher beim Oxidohexan durch Bromwasserstoff nicht oder nur in ganz untergeordnetem, auf obigem Wege nicht nachweisbarem Ausmaß stattzufinden.

Das Oxidoheptan konnte nicht rein dargestellt werden und bedarf noch weiterer Untersuchung. Sein Siedepunkt war nicht konstant, es erwies sich als ungesättigt und bromhaltig. Eine Beimengung von 1-Bromhepten-(6), Sdp. <sub>20</sub> 77—81<sup>08)</sup>, und vielleicht auch von 1,4- und 1,5-Oxidoheptan (durch Ringverengerung) erscheint möglich.

Die Konstitution der Dibromdialkyläther, deren Molrefractionen mit den berechneten Werten befriedigend übereinstimmen, wurde durch Aufspaltung mit Bromwasserstoff zu den entsprechenden Dibromalkanen und Überführung der letzteren in die bekannten *ω, ω'*-Diphenoxyalkane (in Ausbeuten bis über 90%) bewiesen. Aus dem 6,6'-Dibrom-dihexyläther und dem 7,7'-Dibrom-diheptyläther wurden die noch unbekanntenen *ω, ω'*-Diphenoxy-dialkyläther  $C_6H_5O[CH_2]_6.O.[CH_2]_6.OC_6H_5$  bzw.  $C_6H_5O.[CH_2]_7.O.[CH_2]_7.OC_6H_5$  und (über die Dinitrile) die noch unbekanntenen Dialkyläther-*ω, ω'*-dicarbonsäuren (*ω, ω'*-Dicarboxy-dialkyläther)  $HO_2C.[CH_2]_6.O.[CH_2]_6.CO_2H$  bzw.  $HO_2C.[CH_2]_7.O.[CH_2]_7.CO_2H$  hergestellt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Wir danken der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen (Dr. H. Hopff), für das zur Verfügung gestellte Butandiol-(1,4).

### Beschreibung der Versuche.

Als Reaktionsgefäß diente ein mit Schliffring versehener 3-halsiger Rundkolben mit Einleitungsrohr für den Bromwasserstoff<sup>8)</sup>, Rührer und absteigendem Kühler.

<sup>7)</sup> A. Franke u. A. Kroupa, *Monatsh. Chem.* 56, 334, 345 [1930].

<sup>8)</sup> P. Gaubert, R. P. Linstead u. H. N. Rydon, *Journ. chem. Soc. London* 1937, 1971.

<sup>9)</sup> Der Bromwasserstoff wurde für alle Versuche aus Brom und Tetralin dargestellt: J. Houben, *Die Methoden d. organ. Chemie*, 3. Bd., 1156, Leipzig 1930; J. Houben u. Mitarbb., *B.* 69, 1772 [1936]. Um die Tetralindämpfe zurückzuhalten, wurde der HBr durch einen Rückflußkühler, eine leere Waschflasche und eine mit Steigrohr versehene, mit Paraffinöl gefüllte Sicherheitswaschflasche geleitet. Man

Anstatt des Rührers wurde bei einigen Versuchen ein zweites Einleitungsrohr für den Stickstoff vorgesehen. An den absteigenden Kühler waren mittels Gummistopfens und Vorstoßes eine wassergekühlte Saugflasche und an diese mehrere Waschflaschen bzw. Ausfrieraschen angeschlossen (Kühlung mit  $\text{CO}_2$ -Alkohol oder flüssiger Luft). Die völlige Sättigung mit Bromwasserstoff wurde an der Erwärmung einer mit Wasser gefüllten Waschflasche erkannt. Die Temperatur im Ölbad war meist etwa  $5^\circ$  höher als im Reaktionsgefäß. Alle Fraktionierungen wurden, wo nicht anders angegeben, bei größeren Materialmengen mit einer 16 cm langen, bei kleineren Mengen mit einer etwa 5 cm langen Widmer-Spirale ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert, die Siedepunkte nicht korrigiert.

#### Tetrahydrofuran und 4,4'-Dibrom-dibutyläther.

Beim Einleiten von Bromwasserstoff in Butandiol-(1,4) (Sdp.,  $117^\circ$  bis  $118^\circ$ , Schmp. etwa  $17^\circ$ ) bei etwa  $135^\circ$  (Tafel. Vers. 2) destilliert das Tetrahydrofuran gleich von Anfang an über. Es wurde durch Destillation mit Wasserdampf, Aussalzen und Trocknen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Destillation isoliert. Nach Trocknen mit Natrium wurde es abgegossen und neuerlich destilliert. Sdp.  $66.1^\circ$  (konst.).  $d_4^{20}$  0.8874,  $n_D^{20}$  1.4072. Ber.  $M_D$  20.11. Gef.  $M_D$  20.01<sup>10</sup>).

Nach Destillation des Dibrombutans wurden die Rückstände aus den Versuchen 1 und 2 vereinigt, mehrmals fraktioniert und der Dibromdibutyläther als blaßbräunliches Öl erhalten. Sdp.,  $97$ — $97.6^\circ$ .  $d_4^{20}$  1.520,  $n_D^{20}$  1.5013. Ber.  $M_D$  56.32. Gef.  $M_D$  55.86.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OBr}_2$  (288.04). Ber. Br 55.49. Gef. Br 55.55.

#### 1,6-Oxido-hexan und 6,6'-Dibrom-dihexyläther.

Für die Versuche 4 und 5 (Tafel) wurde Hexandiol-(1,6) vom Sdp.,  $136$ — $139^\circ$ , Schmp.  $35$ — $36^\circ$  verwendet. Da bei Vers. 5 die Bildung von Oxidohexan erstmalig beobachtet wurde, erschien es angezeigt, von einem noch reineren Hexandiol auszugehen; daher wurde das Hexandiol vom bezeichneten Reinheitsgrad einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen und die Hauptfraktion, Sdp.  $134.0$ — $134.1^\circ$ , Schmp.  $42^\circ$ , für die Versuche 3 und 6 benützt.

Das 1,6-Oxido-hexan wurde mit Wasserdampf destilliert, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgesalzen, mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert, Sdp.  $119$ — $120^\circ$ . Beständig gegen kalte sodaalkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Beim Kochen mit Natrium zeigte sich keine Veränderung. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in kalter konz. Schwefelsäure unter Erwärmung und Braunfärbung. Nach Gießen auf Eis scheidet sich das Oxidohexan wieder ölig ab in Übereinstimmung mit den Angaben von G. Gailer<sup>3</sup>).  $d_4^{20}$  0.9036,  $n_D^{20}$  1.4393 (Präp. aus Vers. 5). Ber.  $M_D$  29.35. Gef.  $M_D$  19.17 (für das Oxidohexan aus Vers. 6 wurde gefunden  $d_4^{20}$  0.9030).

überzeugte sich durch Einschaltung einer leeren Waschflasche und eines mit Glasperlen gefüllten U-Rohrs davon, daß kein Paraffinöl mitgerissen wurde.

<sup>10</sup>) Für die Dichte und den Brechungsindex von (durch katalytische Reduktion von Furan dargestelltem) Tetrahydrofuran sind in der Literatur folgende vergleichbare Werte angegeben:  $d_4^{20}$  0.8966,  $n_D^{20}$  1.40550; gef.  $M_D$  19.76 (C. P. Smyth u. W. S. Walls, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3231 [1932]);  $d_4^{20}$  0.8898,  $n_D^{20}$  1.4091 (N. I. Schufkin u. Mitarbb., C. 1938 I, 594);  $n_D^{20}$  1.40732 (H. de Vries Robles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 114 [1939]).

Spaltung des Oxidohexans: 0.24 g Oxidohexan wurden mit 3.1 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr auf 100° bis 110° 18 Stdn. erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 0.54 g (etwa 93% d. Theorie) Dibromhexan, welches nach Kochen mit überschüss. Natriumphenolat in alkohol. Lösung 0.48 g Diphenoxy-Derivat (74% bez. auf Oxidohexan) vom Schmp. 78—79° lieferte. Nach Umlösen aus Alkohol (Tierkohle) erhöhte sich der Schmp. auf 82.5°. Die Mischprobe mit einem verlässlichen 1.6-Diphenoxy-hexan zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{18}H_{22}O_2$  (270.36). Ber. C 79.96, H 8.20. Gef. C 80.20, H 8.27.

Das 1.6-Dibrom-hexan (aus Vers. 4) nach mehrmaliger Fraktionierung: Sdp.<sub>8.5</sub> 101.0—101.2°.  $d_4^{20}$  1.6041,  $n_D^{20}$  1.5069. Ber.  $M_D$  45.44. Gef.  $M_D$  45.26.

Aus Vers. 4 wurden nach Fraktionierung 37 g Dibrom-dihexyläther erhalten.

$C_{32}H_{34}OBr_2$  (344.14). Ber. C 41.88, H 7.03, Br 46.44. Gef. C 42.31, H 7.26, Br 46.14 (Carius).

Da der C-Gehalt etwas zu hoch, der Br-Gehalt ein wenig zu tief gefunden wurde, war es naheliegend, einen geringen Gehalt an bromärmeren Verbindungen anzunehmen, wie etwa  $Br[CH_2]_4 \cdot O \cdot [CH_2]_6 \cdot OH$  (die Probe auf Doppelbindungen mit sodaalkal.  $KMnO_4$ -Lösung war negativ). Daher wurden 34 g des gebromten Äthers mit 20 g trockenem  $CaCl_2$  8 Stdn. geschüttelt. Das Filtrat ergab nach Fraktionierung farblosen 6.6'-Dibromdihexyläther: Sdp.<sub>1</sub> 133°,  $d_4^{20}$  1.3235,  $n_D^{20}$  1.4895. Ber.  $M_D$  74.79. Gef.  $M_D$  75.11 (vor Behandlung mit  $CaCl_2$ :  $d_4^{20}$  1.3227,  $n_D^{20}$  1.4896).

Gef. Br 46.23, 46.14 (Hunsdiecker<sup>11)</sup>).

Das mit Benzol gewaschene und getrocknete  $CaCl_2$  löste sich in Wasser bis auf eine sehr geringe Menge weißer Flocken, die sich nach Zusatz von verd. Salzsäure in Öltröpfchen verwandelten. Daher konnte nur eine Spur hydroxylhaltiger Beimengungen vorhanden gewesen sein.

Der Rückstand aus Vers. 6 (21 g) siedet innerhalb weiter Grenzen, Sdp.<sub>1</sub> etwa 150—204°, und scheint neben Dibromdihexyläther höher kondensierte Produkte zu enthalten.

6.6'-Diphenoxy-dihexyläther: Dargestellt durch Kochen von Dibromdihexyläther mit überschüss. Natriumphenolat in alkohol. Lösung. Farblose Krystalle vom Schmp. 43° (aus Methanol).

$C_{24}H_{34}O_2$  (370.52). Ber. C 77.79, H 9.25. Gef. C 77.88, H 9.41.

Dihexyläther-dicarbonensäure-(6.6'): 6.5 g KCN wurden in 6.5 ccm Wasser unter Kochen am Rückflußkühler fast gelöst, 14.6 ccm Alkohol allmählich hinzugefügt, 3.44 g Dibromdihexyläther eingetragen und 12 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung ergab 1.10 g (93% d. Theorie) rohes Dinitril, welches bei Raumtemp. nicht erstarrte. Seine Verseifung erfolgte durch 18-stdg. Kochen mit einer Lösung von 1.1 g KOH in 6.7 ccm 50-proz. Alkohol. Nach Entfernen des Alkohols im Vak. wurde aus dem Rückstand die Dicarbonensäure mit Salzsäure ausgefällt.

<sup>11)</sup> B. 76, 264 [1943].

Rohausb. 1.24 g (90.5% bez. auf Dibromdiheptyläther). Schmp. nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff 103°.

$C_{14}H_{28}O_2$  (274.35). Ber. C 61.29, H 9.55. Gef. C 61.30, H 9.62.

Oxidoheptan und 7.7'-Dibrom-diheptyläther.

Das Heptandiol-(1.7) wurde durch Reduktion von Pimelinsäure-diäthylester nach Bouveault-Blanc dargestellt<sup>12)</sup>, Sdp.<sub>11</sub> 144—146°.

Bei einem bei 115° unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführten (in die Tafel wegen teilweisen Verlustes an Dibromheptan und Dibromdiheptyläther nicht aufgenommenen) Versuch wurden nach Aufarbeitung der Kondensate durch Destillation mit Wasser aufschwimmende Öltröpfchen in geringer Menge von deutlichem Oxydgeruch beobachtet, die sodaalkal.  $KMnO_4$ -Lösung (in Methanol) und Bromwasser entfärbten.

Aus Vers. 8 wurden durch Destillation mit Wasser, Waschen mit verd. Sodalösung, Trocknen mit  $CaCl_2$  und Fraktionieren etwa 1.14 g Öl gewonnen, welches nach weiterem 2-maligen Fraktionieren 2 Fraktionen von Oxydgeruch ergab: I) Sdp. 131—142°, II) Sdp. 142—150°. I (fast farblos) gab schwach positive Reaktion auf Doppelbindungen mit sodaalkal.  $KMnO_4$ -Lösung in Methanol und schwach positive Beilsteinprobe. Bei II (gelblich-braun) waren diese Reaktionen stärker. Demnach scheint Fraktion I unreines, II noch weniger reines Oxidoheptan zu sein.

Das 1.7-Dibrom-heptan aus Vers. 7 zeigte nach 2-maligem Fraktionieren Sdp.<sub>11</sub> 123°,  $d_4^{20}$  1.5306,  $n_D^{20}$  1.5034. Ber.  $M_D$  50.06. Gef.  $M_D$  49.86.

Der Rückstand nach Destillation des Dibromheptans wurde 3-mal im Vak. fraktioniert und die Hauptfraktion zur Entfernung u. U. vorhandener hydroxyhaltiger Verunreinigungen mit  $CaCl_2$  geschüttelt. Erhalten fast farblos Dibromdiheptyläther. Sdp.<sub>1.5</sub> 165—166°,  $d_4^{20}$  1.2729,  $n_D^{20}$  1.4887. Ber.  $M_D$  84.02. Gef.  $M_D$  84.35 (vor Behandlung mit  $CaCl_2$ :  $d_4^{20}$  1.2732,  $n_D^{20}$  1.4890).

$C_{14}H_{28}OBr_2$  (372.20). Ber. Br 42.94. Gef. Br 42.60, 42.71 (Hunsdiecker<sup>11)</sup>).

Der Rückstand aus Vers. 8 (29 g) vom Siedebereich etwa 140° bis 169°/1 Torr enthielt wohl neben Dibromdiheptyläther höhermolekulare Produkte.

7.7'-Diphenoxy-diheptyläther wurde bereitet durch Umsetzung von Dibromdiheptyläther mit überschüss. Natriumphenolat in kochender alkohol. Lösung. Rohausb. 93% d. Theorie. Farblose Krystalle vom Schmp. 51.5° (aus Alkohol).

$C_{24}H_{38}O_2$  (398.57). Ber. C 78.34, H 9.61. Gef. C 78.27, H 9.58.

Diheptyläther-dicarbonsäure-(7.7), dargestellt analog Diheptyläther-dicarbonsäure-(6.6'). Rohausb. 95% d. Theorie. Nach Umlösen aus Benzol und  $CCl_4$  Schmp. 85.5°.

$C_{16}H_{30}O_2$  (302.40). Ber. C 63.54, H 10.00. Gef. C 63.60, H 9.97.

9.9'-Dibrom-dinonyläther.

Das Nonandiol-(1.9) wurde aus Azelainsäurediäthylester nach Bouveault-Blanc dargestellt. Sdp.<sub>11</sub> 163.5—166°.

<sup>12)</sup> A. Müller u. E. Rölz, *Monatsh. Chem.* 48, 733 [1927].

Bei Aufarbeitung von Vers. 9 (Tafel) konnte Oxydgeruch auch nicht spurenweise festgestellt werden. Der Rückstand (6.1 g) nach Destillation des Dibromnonans (Hauptmenge Sdp.<sub>1</sub> 92.7—92.8°) wurde aus einem (angeschmolzenen) Kugelrohr im Hochvak. destilliert.

Die 1. Fraktion (2.7 g) enthielt nach dem Bromgehalt noch etwa 24% Dibromnonan. Die 2. Fraktion (3.0 g) erstarrte nach Stehenlassen über Nacht zu rein weißen Krystallen, die im Hochvak. bei 130—156° (I), bei 156—172° (II) destillierten (Luftbadtemp.). I war reiner, II wenig unreinigter Dibromdionyläther. Gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 24.5—25.0°.  $d_4^{20}$  1.1854,  $n_D^{20}$  1.4812. Ber.  $M_D$  102.49. Gef.  $M_D$  102.86.

$C_{18}H_{36}OBr_2$  (428.90). Ber. Br 37.32. Gef. Br 37.41, 37.31 (Carius).

### Überführung der Dibromdialkyläther in Dibrom- und Diphenoxyalkane.

Etwa 1—2 g Dibromdialkyläther wurden mit einem großen Überschuß (mindestens 8-fache ber. Menge) bei 0° gesätt. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr etwa 12 Stdn. auf 120—125° erhitzt, der Rohrinhalt aufgearbeitet und das Dibromalkan durch Kochen mit Natriumphenolat (etwa 5-fache ber. Menge) in konz. alkohol. Lösung umgesetzt. Nach Ansäuern mit Salzsäure und Abblasen des Alkohols und des überschüss. Phenols mit Wasserdampf wurden die bräunlichen Diphenoxyalkane abgesaugt. Die Rohausbeuten an Diphenoxybutan, -hexan, -heptan und -nonan bez. auf die Dibromdialkyläther betragen 74, 96, 88 und 90% d. Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (Tierkohle) ergaben sich die Diphenoxy-Derivate rein mit den in der Literatur für Diphenoxybutan, -hexan, -heptan und -nonan verzeichneten Schmelzpunkten 100°, 82.5°, 55° und 62°. Die Mischproben mit Vergleichspräparaten zeigten keine Schmp.-Erniedrigung; nur beim Diphenoxynonan wurde auf die Mischprobe verzichtet.

### 121. Hermann Leuchs: Über die Hydrierung des Strychnins und Umwandlungen des Dihydro- und Pseudostrychnins. (Über Strychnos-Alkaloide, 122. Mittell.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. September 1944.)

Während A. Skita und H. H. Frank<sup>1)</sup> aus Strychnin in essigsaurer Lösung mit Palladium-Katalysator nur ein Dihydro-Derivat vom Schmp. 210° erhalten haben, gelang in ähnlicher Reaktion englischen Chemikern<sup>2)</sup> die Gewinnung des reinen Dihydrostrychnins vom Schmp. 220—222°, obgleich die  $H_2$ -Aufnahme um 5% gegenüber der berechneten zurückblieb. In meinem Laboratorium wurde die Base öfters nach Adams in essigsaurer Lösung dargestellt und gelegentlich auch das salz- und schwefelsaure Salz des Strychnins mittels Platinoxids hydriert. Dabei zeigte es sich, daß der  $H_2$ -Verbrauch stets 10—13% höher war als der berechnete.

<sup>1)</sup> B. 44, 2868 [1911].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2889.