

*4-Hydrazo-stilben:* 2 g *Azoxystilben* werden in 400 ccm Dioxan in der Hitze gelöst, mit 10 g Zinkstaub versetzt und unter kräftigem Rühren mit 5 ccm 10-proz. methanolischer Natronlauge versetzt. Die Lösung wird zunächst tiefrot, entfärbt sich jedoch in wenigen Minuten. Danach wird 30 Min. CO<sub>2</sub> eingeleitet, die Lösung vom Zink abfiltriert und mit 200 ccm schwach salzsaurem Wasser versetzt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird unter Luftausschluß in 100 ccm siedendem Aceton gelöst, mit 100 ccm siedendem Methanol versetzt und zum Kristallisieren gestellt. Farblose Blättchen vom Schmp. 191°, Ausb. 90% d. Th.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21 Gef. C 86.69 H 6.24 N 7.29

*N-Acetyl-hydrazostilben:* 1 g *Hydrazostilben* wird, in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in 50 ccm Dioxan gelöst, 30 Min. mit 30 ccm *Acetanhydrid* und 5 g Natriumhydrogencarbonat gekocht. Die Lösung wird heiß abgesaugt und mit Wasser versetzt. Der rötliche Niederschlag wird in 100 ccm Amylacetat aufgekocht, auf 80° abgekühlt und eine geringe Menge Azostilben abfiltriert. Beim weiteren Abkühlen erhält man die Acetylverbindung als weißes Pulver vom Schmp. 205°. Ausb. 28% d. Th.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (430.5) Ber. C 83.69 H 6.09 N 6.51 Gef. C 83.41 H 5.98 N 6.63

*N-Benzoyl-hydrazostilben:* Schmp. 235°.

*N,N'-Bis-[p-nitro-benzoyl]-hydrazostilben:* Schmp. 272°.

## WILHELM TREIBS, JÜRGEN HERRMANN und WERNER GERHARDT

Synthesen mit Dicarbonsäuren, XXIII<sup>1)</sup>

### Über die Tetrabromierung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäure-dinitrilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 21. Oktober 1957)

Durch ein- und zweistufige Bromierung von n-Alkandicarbonsäuren und einstufige ihrer Dinitrile wurden die entsprechenden  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-dicarbonsäuren bzw. deren Dinitrile erhalten und in verschiedene Derivate übergeführt.

Das polarographische Verhalten der Tetrabromsäuren wurde untersucht.

Die  $\alpha,\alpha'$ -Dibromierung der Alkandicarbonsäuren (Bernstein- bis Sebacinsäure) wurde eingehend von K. AUWERS und R. BERNHARDI<sup>2)</sup> beschrieben; die Darstellungsmethoden wurden von H. STEPHEN und C. WEIZMANN<sup>3)</sup> verbessert.

<sup>1)</sup> XXII. Mittel.: W. TREIBS und G. ZIMMERMANN, Chem. Ber. **90**, 1146 [1957].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2209 [1891]. <sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **103**, 269 [1913].

$\alpha,\alpha$ -Dibrom-alkanmonocarbonsäuren wurden durch Bromierung der entsprechenden Säuren (Essig-, Propion-, Butter-, Behensäure) im Bombenrohr dargestellt. Dibrommalonsäure<sup>4)</sup> wird leicht aus Malonsäure und Brom erhalten. An höher bromierten Säuren sind nur eine Tribrombernstein-<sup>5)</sup> und eine Tetrabromsebacinsäure<sup>6)</sup> in der Literatur beschrieben.

Die  $\alpha$ -Bromierung der Carbonsäuren und ihrer Derivate erfolgt ionisch nach dem  $S_E$ -Mechanismus. C. K. INGOLD, C. W. SHOPPEE und I. F. THORPE<sup>7)</sup> zeigten, daß die Bromierungstendenz in der Reihenfolge Ester, Säurechlorid, Säure, Amid, Anhydrid abnimmt, was R. E. KAGARISE<sup>8)</sup> mit dem elektronenabstoßenden bzw. -anziehenden Charakter des Substituenten am Carbonyl-C-Atom erklärte.

Zur Tetrabromierung von Dicarbonsäuren schlugen wir zwei Wege ein, von denen sich der zweite als erfolgreicher erwies.

#### A. TETRABROMIERUNG DER SÄUREN

(mit W. GERHARDT<sup>9)</sup>)

$\alpha,\alpha$ -Dibrom-dicarbonsäuren lassen sich bekanntlich bequem aus Dicarbonsäure-dichloriden, Brom und rotem Phosphor darstellen (erste Stufe). In diese Dibromsäuren führten wir bei höheren Temperaturen zwei weitere Bromatome ein (zweite Stufe). Bei den niedrigmolekularen Gliedern war hierzu Erhitzen im Bombenrohr notwendig. Bei Bernstein- und Glutarsäure verhinderte die beträchtliche Anhydrisierung den völligen Ersatz der 4  $\alpha$ -ständigen H-Atome durch Brom.

Die  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-bernsteinsäure (I) und die schwierig kristallisierende  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-glutarsäure (II) wurden bisher auf diesem Wege noch nicht völlig rein erhalten. Doch zeigten I und II im Polarogramm die gleichen charakteristischen zwei Stufen zu je 4 Elektronen wie die höheren homologen Tetrabromdicarbonsäuren (s. unten).

Man kann die Tetrabromierung auch *einstufig* durchführen. Adipinsäure wurde im Bombenrohr direkt in  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-adipinsäure (III) übergeführt, wobei sich Jod als bester Bromüberträger erwies. Jedoch wurde die Reinigung von III dann durch Bildung geringer Mengen von Di- und Tetrajodderivaten erschwert. III konnte auch drucklos in Pentachloräthan mit rotem Phosphor als Bromüberträger erhalten werden, wobei allerdings schwierig aufspaltbare Gemische erhalten wurden.

Die entsprechende Tetrabromierung der Pimelinsäure und der Korksäure gelang glatt sowohl ein- als auch zweistufig.

$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-azelainsäure beschrieben W. P. CHALLENGOR und J. F. THORPE<sup>10)</sup> als kristallisierte Verbindung. Ebenso wie C. NEUBERG<sup>11)</sup> konnten auch wir die Säure nur flüssig erhalten und bromierten sie im Bombenrohr weiter zur  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-azelainsäure (VI), die auch nach einjährigem Aufbewahren nur halbfest war und sich aus Lösungen stets ölig ausschied. Durch ein- und zweistufige Bromierung stellten wir ferner die  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-sebacinsäure (VII) dar, die nach öfterem Umkri-

4) Z. B. R. WILLSTÄTTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1374 [1902].

5) R. FITTIG und C. PETRI, Liebigs Ann. Chem. **195**, 69 [1879].

6) M. WEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1214 [1894].

7) J. chem. Soc. [London] **1926**, 1477. 8) J. Amer. chem. Soc. **77**, 1377 [1955].

9) Diplomarb., Univ. Leipzig 1956.

10) J. chem. Soc. [London] **123**, 2480 [1923]. 11) Biochem. Z. **1**, 282 [1906].

stallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz bei 162° schmolz, während M. WEGER<sup>6)</sup> 165° angab.

## B. TETRABROMIERUNG DER DINITRILE

(mit J. HERRMANN<sup>12)</sup>)

W. TREIBS und G. ZIMMERMANN<sup>1)</sup> gelangten kürzlich sowohl durch Druckchlorierung als auch durch drucklose Chlorierung von *n*-Alkandicarbonsäure-dinitrilen unter ionischen Bedingungen zu den entsprechenden  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlorverbindungen. Aus Brom und Adipin- bzw. Korksäure-dinitril entstanden kristalline Bromaddukte, die 1 Br<sub>2</sub> pro Mol. Dinitril enthielten und wohl die Primärprodukte der Bromierung sein dürften. Die vollständige Bromierung der  $\omega,\omega'$ -Alkandicarbonsäure-dinitrile in  $\alpha,\alpha'$ -Stellung erzielten wir leicht drucklos. Um die oben beschriebene Adduktabscheidung zu vermeiden, leiteten wir Bromdampf mit Hilfe eines Stickstoffstromes in das auf 80–125° erwärmte Dinitril ein, wobei Jod als Katalysator diente. Je Mol. Dinitril wurden 4 Br-Atome aufgenommen; niedriger bromierte Zwischenstufen vermochten wir noch nicht zu isolieren. Bisher wurden die  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-dinitrile der Adipin- (VIII), Pimelin- (IX), Kork- (X) und Sebacinsäure (XI) mit je etwa 50% Ausbeute dargestellt. Durch diese präparativ bequeme Tetrabromierung der Dinitrile werden auch andere *Derivate der  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-dicarbonsäuren* leicht in größeren Mengen zugänglich. So führten wir die Dinitrile durch veresternde Verseifung mit Chlorwasserstoff in Methanol mit guten Ausbeuten in die Dimethylester, durch Umsetzung mit einer Lösung von Bortrifluorid in einem Gemisch von Eisessig und Wasser bei 80° in die Diamide<sup>13,14)</sup> über.

Die Tetrabromsäuren und ihre Derivate zeigen das bekannte Alternieren der Schmelzpunkte ( $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-adipinsäure Schmp. 236–238°, -pimelinsäure 172–173°, -korksäure 220–222°; Schmelzpunkte der entsprechenden Dinitrile: 129–130°, 86–87°, 92°; der entsprechenden Dimethylester: 104–105°, 41–42°, 60–61°; der entsprechenden Diamide: 205–207°, 147°, 180–181°).

Infolge fehlenden Vergleichsmaterials gestatten die *IR-Spektren* vorläufig keine eindeutige Aussage über die Konstitution der Tetrabromverbindungen, sprechen aber für die  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Bromierung. Die *elektrometrischen Titrationen* erlauben ebensowenig eine eindeutige konstitutionelle Aussage, da es sich um ausgesprochen starke Säuren, etwa von der Stärke der Oxal- ( $K = 5,90 \cdot 10^{-2}$ ) oder Trichloressigsäure ( $K = 15 \cdot 10^{-2}$ ) handelt, deren Titrationskurven nach F. AUERBACH und E. SMOLCZICK<sup>15)</sup> rechnerisch nicht auswertbar sind. Vergleichstitrationen der Tetrabromalkandicarbonsäuren mit Oxal- und Trichloressigsäure sprechen für  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabromsäuren.

Die in ungepuffertem Lösung ermittelten *Polarogramme* der Dibromderivate ergaben eine Stufe von 4 Elektronen, die der reduktiven Eliminierung aller Bromatome zur unsubstituierten Dicarbonsäure entspricht. Bei den Tetrabromalkandicarbonsäuren wurden in ungepuffertem Lösung im  $p_H$ -Bereich 2–4 zwei Stufen zu je 4 Elektronen

<sup>12)</sup> Aus der Dissertat., Univ. Leipzig 1958.

<sup>13)</sup> E. EBERIUS, Monogr. „Angew. Chem.“ u. „Chem.-Ing.-Techn.“ **65**, 97 [1954].

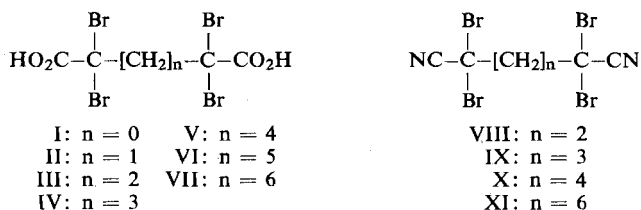
<sup>14)</sup> C. R. HAUSER und D. S. HOFFENBERG, J. org. Chemistry **20**, 1448 [1955].

<sup>15)</sup> Z. physik. Chem. **110**, 65 [1924].

gemessen. Die Reduktion führt also auch hier schließlich zur unsubstituierten Dicarbonsäure. Bei höherem  $p_H$  war infolge der Verarmung an  $H^{\oplus}$  nur noch eine Stufe von 4 Elektronen feststellbar.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Tetrabromadipinsäure mittels methanolischer Kalilauge führte zu  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-muconsäure, die sowohl aus dem  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ - wie auch aus dem  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Isomeren entstanden sein könnte. Nach H. H. GUEST<sup>16)</sup> ist eine Unterscheidung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigem Halogen in Carbonsäuren mittels wasserfreien Natriumacetats in Eisessig möglich:  $\alpha$ -Halogen bildet die Acetoxyverbindung,  $\beta$ -Halogen dagegen die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure, wobei die letztere Reaktion bedeutend schneller und bei niedrigerer Temperatur verläuft. Die Methode wurde von W. TREIBS und H. WALTHER<sup>17)</sup> bei den Halogendicarbonsäuren erprobt. Der Dimethylester der Tetrabromadipinsäure wurde durch stundenlanges Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig nicht verändert. Auch mit Zinkstaub in Alkohol stellten wir keine Bromabspaltung fest, sondern erhielten den Ester nahezu quantitativ zurück.

Diese Reaktionen zusammen beweisen das Vorliegen von  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabromalkandicarbonsäuren, deren Bildung bei der nichtradikalischen Substitution mit Brom zu erwarten ist, da auch schon W. TREIBS und G. ZIMMERMANN<sup>1)</sup> durch ionische Chlorierung der Dinitrile zu  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlorderivaten gelangt waren. Die  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Stellung der Bromatome in den Nitrilen konnte durch Überführen in die Dimethylester, die mit den aus den Tetrabromsäuren (Teil A) hergestellten Estern identisch waren, bewiesen werden.



Wir bitten, uns dieses von uns angeschnittene Gebiet noch einige Zeit zwecks Untersuchung von Substitutionen und Cyclisierungen zu überlassen.

Der eine von uns (J. HERRMANN) ist dem LEUNA-WERK für die großzügige Bereitstellung der Mittel zu besonderem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Tetrabromierung der Säuren

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-bernsteinsäure (I): 6 g Bernsteinsäure, 32 g Brom und 0.1 g Jod wurden im Bombenrohr 6 Stdn. auf  $180^\circ$  erhitzt und die Temp. innerhalb 12 Stdn. bis  $245^\circ$  gesteigert. Das gepulverte Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser gewaschen, abgesaugt, bei  $70^\circ$  getrocknet und aus Eisessig als weiße Substanz ohne einheitlichen Schmp. erhalten. Mit ihr wurden die elektrometrischen Titrations sowie die polarographischen Messungen durchgeführt.

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. **69**, 300 [1947].

<sup>17)</sup> Chem. Ber. **88**, 396 [1955].

*α,α,α',α'-Tetrabrom-glutarsäure (II)*: 6.5 g *Glutarsäure* wurden mit 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wie bei I beschrieben, aber bei nur 130° bromiert: Rotes Öl, das sich nicht weiter reinigen ließ.

*α,α,α',α'-Tetrabrom-adipinsäure (III)*: a) 2stufig: 30 g *α,α'-Dibrom-adipinsäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wurden im Bombenrohr 6 Stdn. auf 120°, anschließend 10–12 Stdn. auf 175 bis 180° erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Nach Umkrist. aus wasserfreiem Dioxan (Temp. nicht über 70°) und Trocknen i. Ölpumpenvak. bei 60° harte, weiße Kristalle vom Schmp. 236–238° (Zers.), die sich bei längerem Liegen teilweise zersetzten (Ausb. bis 83 % d. Th.).

$C_6H_6Br_4O_4$  (461.8) Ber. Br 69.22 Gef. Br 70.06 Äquiv.-Gew. 227 (Tit.)

b) Durch drucklose Bromierung (2stufig): 15 g *α,α'-Dibrom-adipinsäure*, 16 g *Brom* und 0.2 g *Phosphor* wurden mit 70 ccm *Pentachloräthan* 40 Stdn. unter Rückfluß auf 180–190° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels schied sich III ab. Schmp. 228° (nach mehrmaligem Umkrist. aus Eisessig).

c) 1stufig: 7 g *Adipinsäure* wurden mit 32 g *Brom* wie unter a) umgesetzt und aufgearbeitet.

*Tetrabromadipinsäure-dimethylester*: a) Aus III mit *Diazomethan* in Äther.

b) Ein Gemisch von 36 g III, 120 ccm absol. *Methanol*, 100 ccm *Benzol* und 5 ccm konz. *Schwefelsäure* wurde 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei Zugabe von Eis trat Trennung in zwei Phasen ein, und ein Teil des *Dimethylesters* vom Schmp. 104–105° schied sich ab. Durch Extraktion mit Äther wurde noch eine zweite, weniger reine Fraktion des Esters erhalten (Analyse siehe S. 295).

*Tetrabromadipinsäure-dichlorid*: 5 g III und 30 ccm *Thionylchlorid* wurden 20 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Als Eindampfrückstand der Reaktionslösung hinterblieb ein Öl, welches innerhalb von 2 Tagen erstarrte. Schmp. 51–52° (91 % d. Th.).

*Tetrabromadipinsäure-diamid*: In eine *Benzol*-Lösung des *Dichlorids* von III wurde *Ammoniak* eingeleitet, wobei sich das *Diamid* abschied; Schmp. 205–207° (Zers.) (Analyse siehe S. 295).

*α,α,α',α'-Tetrabrom-pimelinsäure (IV)*: a) 2stufig: 32 g *α,α'-Dibrom-pimelinsäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wurden wie bei III unter a) umgesetzt.

b) 1stufig: 8 g *Pimelinsäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wurden wie bei III unter c) zunächst bei 105–110°, dann bei 130–135° umgesetzt. Schmp. 172–173° (Zers.) (aus *Pentachloräthan* oder *Monochlorbenzol*).

$C_7H_8Br_4O_4$  (475.8) Ber. Br 67.29 Gef. Br 67.46

*α,α,α',α'-Tetrabrom-korksäure (V)*: a) 2stufig: Aus 34 g *α,α'-Dibrom-korksäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wie bei III unter a).

b) 1stufig: 8.5 g *Korksäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wurden, wie bei III unter c) beschrieben, bei zunächst 120°, dann bei 165° umgesetzt. Aus *Monochlorbenzol* harte weiße Kristalle vom Schmp. 220–222°.

$C_8H_{10}Br_4O_4$  (489.8) Ber. Br 65.26 Gef. Br 64.24 Äquiv.-Gew. 242 (Tit.)

*α,α,α',α'-Tetrabrom-azelainsäure (VI)*: *α,α'-Dibrom-azelainsäure* lieferte bei Bromierung wie bei III unter a) eine Flüssigkeit, die nach längerem Stehenlassen zu einer halbfesten Masse vom ungefähren Schmp. 65° erstarrte.

$C_9H_{12}Br_4O_4$  (503.9) Ber. Br 63.44 Gef. Br 64.24

*α,α,α',α'-Tetrabrom-sebacinsäure (VII)*: a) 2stufig: 36 g *α,α'-Dibrom-sebacinsäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wurden analog III unter a) umgesetzt.

b) *Istufg*: Aus 10 g *Sebacinsäure*, 32 g *Brom* und 0.1 g *Jod* wie bei III unter c) beschrieben, zunächst bei 120°, dann bei 125°. Aus *Monochlorbenzol* harte weiße Kristalle vom Schmp. 161–162°.

$C_{10}H_{14}Br_4O_4$  (517.9) Ber. Br 61.76 Gef. Br 61.03 Äquiv.-Gew. 256 (Titrl.)

### B. Tetrabromierung der Dinitrile

*α,α,α',α'-Tetrabrom-adipinsäure-dinitril (VIII)*: In 100 g auf 115–125° erwärmtes *Adipinsäure-dinitril* wurde in Gegenwart von 0.3 g *Jod* mittels eines Stickstoffstroms *Brom*-Dampf eingeleitet. Gegen Ende der Reaktion, das sich nach 7 Stdn. durch Auftreten von *Bromdämpfen* im Reaktionsgefäß andeutete, wurde die *Bromzufuhr* verringert. Nach einer weiteren Stde. wurde das Reaktionsprodukt mittels hindurchgeleiteten Stickstoffs von gelöstem *Brom* und *Bromwasserstoff* befreit. Gewichtszunahme 276 g (theoret. 292 g für *Tetrabromierung*). Die beim Abkühlen erhaltene schwarze Kristallmasse wurde einmal aus *Äthanol* umkrist., sorgfältig von anhaftendem *Alkohol* befreit, in *Benzol* gelöst, aufs doppelte Vol. mit *Benzin* (Sdp. 70–80°) verdünnt und über eine *Adsorptionssäule* von 20 cm Länge und 4 cm Durchmesser mit *Aluminiumoxyd* (BROCKMANN, „sauer“) als *Adsorptionsmittel* gereinigt. Das *Eluat* wurde unter vermindertem Druck eingedampft, wobei sich das *Dinitril VIII* in farblosen Kristallen abschied; Schmp. 129–130° (aus *Alkohol*). Ausb. 174–180 g (44–46% d. Th.). Lösl. in *Chloroform*, *Benzol*, heiß. *Äthanol*, *Methanol* und *Eisessig*, wenig lösl. in *Äther*.

$C_6H_4Br_4N_2$  (423.8) Ber. Br 75.43 Gef. Br 74.77

*α,α,α',α'-Tetrabrom-adipinsäure-dimethylester aus VIII*: 100 g *Dinitril VIII* wurden in 500 ccm *Methanol* unter Einleiten von *Chlorwasserstoff* 1–2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgeschiedenen Kristalle, bestehend aus *Iminoäther-hydrochlorid* und etwas *Dimethylester* von VIII, wurden in siedendem 90-proz. *Methanol* gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte der *Dimethylester* vom Schmp. 104–105° aus. Ausb. 80 g (69% d. Th.). Lösl. in *Benzol*, *Chloroform*, heiß. *Äthanol*, *Methanol* und *Eisessig*; wenig lösl. in *Äther*.

$C_8H_{10}Br_4O_4$  (489.8) Ber. Br 65.26 Gef. Br 65.60

*α,α,α',α'-Tetrabrom-adipinsäure-diamid*: 10 g *Dinitril VIII* wurden mit 100 ccm *Katalysatorlsg.* (100 ccm  $CH_3COOOH$ , 40 g  $BF_3$ , 1.3 ccm  $H_2O$ ) 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Das *Diamid* wurde mit *Wasser* gefällt. Ausb. 9 g (83% d. Th.). Schmp. 205–207° (Zers.) (aus *Wasser*). Lösl. in heiß. *Methanol* und *Eisessig*, etwas lösl. in heiß. *Wasser*.

$C_6H_8Br_4N_2O_2$  (459.8) Ber. Br 69.52 N 6.09 Gef. Br 70.00 N 6.20

*α,α,α',α'-Tetrabrom-pimelinsäure-dinitril (IX)*: 100 g *Pimelinsäure-dinitril* wurden, wie bei VIII beschrieben, bromiert. Nach Einsetzen der Reaktion bei 100° wurde eine Temp. von 80–90° gehalten. Nach Umkrist. aus *Äthanol* 105–115 g (58–64% d. Th.) vom Schmp. 86–87°. Leicht lösl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_7H_6Br_4N_2$  (437.8) Ber. Br 73.02 Gef. Br 72.97

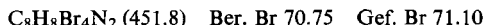
*α,α,α',α'-Tetrabrom-pimelinsäure-dimethylester*: Darstellung aus 100 g *Dinitril IX* analog dem *Tetrabromadipinsäure-dimethylester*: 90 g (78% d. Th.) *Dimethylester* vom Schmp. 41–42° (aus *Methanol*).

$C_9H_{12}Br_4O_4$  (503.8) Ber. Br 63.36 Gef. Br 63.75

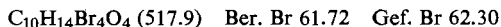
*α,α,α',α'-Tetrabrom-pimelinsäure-diamid*: 10 g *Dinitril IX* lieferten beim Behandeln mit 80 ccm *Katalysatorlsg.*, wie oben beschrieben, 9 g (83% d. Th.) *Diamid* vom Schmp. 147° (aus *Wasser*); lösl. in heiß. *Methanol* und *Eisessig*, ziemlich lösl. in heißem *Wasser*.

$C_7H_{10}Br_4N_2O_2$  (473.8) Ber. Br 67.47 N 5.91 Gef. Br 67.58 N 5.98

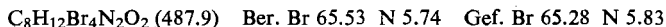
*α,α,α',α'-Tetrabrom-korksäure-dinitril (X)*: 100 g *Korksäure-dinitril* wurden bromiert wie bei VIII beschrieben, jedoch bei einer Temperatur von 80–90°. Reinigung analog VIII oder durch mehrmal. Umkrist. aus Äthanol. Ausb. 144 g (43% d. Th.). Schmp. 92° (aus Alkohol). Lösl. in Benzol, Chloroform, heiß. Äthanol, Methanol und Eisessig.



*α,α,α',α'-Tetrabrom-korksäure-dimethylester*: 100 g *Dinitril X* wurden mit 500 ccm Methanol 4 Stdn. unter Einleiten von Chlorwasserstoff am Rückflußkühler gekocht. Der flüssig abgeschiedene Dimethylester erstarrte beim Abkühlen. Nach Zersetzung von beigemengtem Iminoäther-hydrochlorid durch Lösen in siedendem 90-proz. Methanol kristallisierte der *Dimethylester* vom Schmp. 60–61°; Ausb. 86 g (75% d. Th.).



*α,α,α',α'-Tetrabrom-korksäure-diamid*: Aus 10 g *Dinitril X* erhielten wir analog wie beim Diamid aus VIII 9.5 g (88% d. Th.) *Diamid* vom Schmp. 180–181° (aus Methanol). Lösl. in heiß. Eisessig und Methanol, etwas lösl. in heißem Wasser.



*α,α,α',α'-Tetrabrom-sebacinsäure-dinitril (XI)*: 100 g *Sebacinsäure-dinitril* wurden wie bei VIII beschrieben, jedoch bei 80–90°, mit *Brom* umgesetzt. Reinigung analog VIII oder durch mehrmal. Umkrist. aus Äthanol. Ausb. 175 g (60% d. Th.). Schmp. 84° (aus Alkohol). Lösl. in Benzol, Chloroform, Äther, heißem Äthanol, Methanol und Eisessig.



*α,α,α',α'-Tetrabrom-sebacinsäure-dimethylester*: Aus 100 g *Dinitril XI* wie oben 88 g (77% d. Th.) *Dimethylester* vom Schmp. 103° (aus Methanol). Lösl. in heißem Äthanol, Methanol und Eisessig.



*α,α,α',α'-Tetrabrom-sebacinsäure-diamid*: 10 g *Dinitril XI* lieferten 10 g (95% d. Th.) *Diamid* vom Schmp. 164–165° (aus Methanol). Lösl. in heiß. Äthanol, Methanol und Eisessig.



### C. Polarographische Untersuchungen bromierter Alkandicarbonsäuren

Die Messungen erfolgten in 20-proz. Äthanollösung mit einem HEYROVSKY-Polarographen (Modell V 301) bei 20°; Leitelektrolyt 0.1 m Tetramethylammoniumjodidlösung; um Maxima zu unterdrücken, war Gelatinezusatz notwendig.

#### Halbstufenpotentiale der bromierten Säuren

Substanz	1. HSP (Volt)	2. HSP (Volt)
Dibromadipinsäure	–0.61	–
Dibrompimelinsäure	–0.59	–
Tetrabromadipinsäure (III)	–0.40	–0.63
Tetrabrompimelinsäure (IV)	–0.42	–0.68
Tetrabromkorksäure (V)	–0.41	–0.66
Tetrabromsebacinsäure (VII)	–0.40	–0.64