

HERMANN STETTER, LISELOTTE MARX-MOLL und HORST RUTZEN

Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme, V¹⁾**Makrocyclische Diamide,
ausgehend von aromatischen Dicarbonsäuren**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

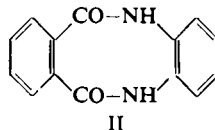
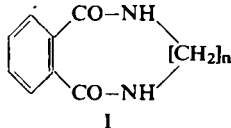
Ausgehend von aromatischen Dicarbonsäuren wurden zahlreiche makrocyclische Diamide mit einem und mehreren Benzolkernen im Ring nach der früher beschriebenen Methode hergestellt. Die Grenzen der Methode werden aufgezeigt.

In den vorangegangenen Mitteilungen^{1,2} wurde die Herstellung von makrocyclischen Diamiden, ausgehend von aliphatischen und aromatischen Diaminen durch Kondensation mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden beschrieben.

Wir haben in dieser Arbeit die Cyclisierungsreaktion unter Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuredichloriden untersucht, wobei unter den früher gefundenen optimalen Bedingungen (Diamin + Dicarbonsäuredichlorid im Mol.-Verhältnis 2:1) gearbeitet wurde.

o-Phthalylchlorid wurde mit Äthylendiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin und *o*-Phenyldiamin kondensiert. Die cyclischen Diamide I ($n = 2$), I ($n = 4$), I ($n = 6$) und II konnten in allen Fällen mit befriedigenden Ausbeuten erhalten werden. Auch hier steigt die Ausbeute mit größer werdendem Ring an, ähnlich wie es bei den cyclischen Diamiden aus *o*-Phenyldiamin und aliphatischen Dicarbonsäuren beobachtet wurde¹⁾. Auffallend ist es, daß sich der 8-gliedrige Ring I ($n = 2$) hier glatt bildet, während das isomere cyclische Diamid aus *o*-Phenyldiamin und Bernstein-säuredichlorid nicht erhalten werden konnte¹⁾.

Bei dem Kondensationsprodukt aus *o*-Phenyldiamin und *o*-Phthalylchlorid bestand die Möglichkeit, daß sich hier an Stelle des cyclischen Diamids II die isomere 2-[Benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure gebildet hatte. Diese ist aber bekannt³⁾ und nicht identisch mit der von uns erhaltenen Verbindung, so daß die cyclische Struktur dieses Diamids als gesichert gelten kann.



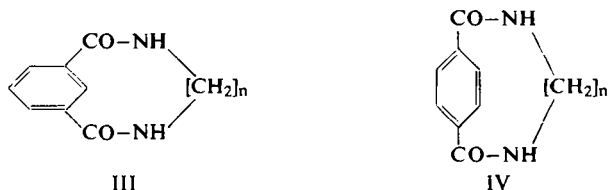
Isophthalsäuredichlorid wurde mit Tetramethyldiamin und Hexamethyldiamin zu den entsprechenden cyclischen Diamiden III ($n = 4$) und III ($n = 6$) cyclisiert.

¹⁾ IV. Mitteil.: H. STETTER und L. MARX-MOLL, Chem. Ber. **91**, 677 [1958].

²⁾ H. STETTER und J. MARX, Liebigs Ann. Chem. **607**, 59 [1957].

³⁾ F. ANDERLINI, Gazz. chim. ital. **24** I, 145 [1894]; R. MEYER und J. MAIER, Liebigs Ann. Chem. **327**, 41 [1903]; J. THIELE und K. G. FALK, ebenda **347**, 116 [1906].

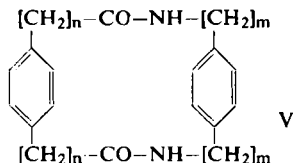
In der gleichen Weise konnten aus Terephthalsäuredichlorid mit Hexamethylen-diamin, Oktamethylendiamin und Dekamethylendiamin die entsprechenden cyclischen Diamide IV ($n = 6$), IV ($n = 8$) und IV ($n = 10$) erhalten werden. Dabei ist es bemerkenswert, daß die sterisch noch mögliche⁴⁾ *m*- und *p*-Überbrückung des Benzolkernes mit 8 und 10 Ringgliedern, wenn auch mit geringer Ausbeute, erreicht werden konnte. Über die bei diesen Cyclisierungen erzielten Ausbeuten orientiert die Tabelle im Versuchsteil.



In weiteren Cyclisierungsreaktionen wurde versucht, makrocyclische Diamide mit zwei und mehr *p*-verknüpften Benzolkernen herzustellen. Die ersten Versuche, ausgehend von Terephthalychlorid und *p*-Phenylendiamin, *p*-Xylylendiamin sowie *p*-Phenyl- β,β' -diäthylamin makrocyclische Diamide zu erhalten, verliefen ohne Erfolg. Es wurden immer nur höhermolekulare, uneinheitliche Kondensationsprodukte erhalten.

Dagegen gelang es, unter Verwendung von *p*-Phenyl-diessigsäuredichlorid die makrocyclischen Diamide V ($n = 1, m = 1$) und V ($n = 1, m = 2$) durch Kondensation mit *p*-Xylylendiamin und *p*-Phenyl- β,β' -diäthylamin in 30- und 54-proz. Ausbeute zu erhalten.

Ein weiteres cyclisches Diamid V ($n = m = 2$) des gleichen Typs ergab die Cyclisierung von *p*-Phenyl- β,β' -dipropionsäuredichlorid mit *p*-Phenyl- β,β' -diäthylamin in 58-proz. Ausbeute.



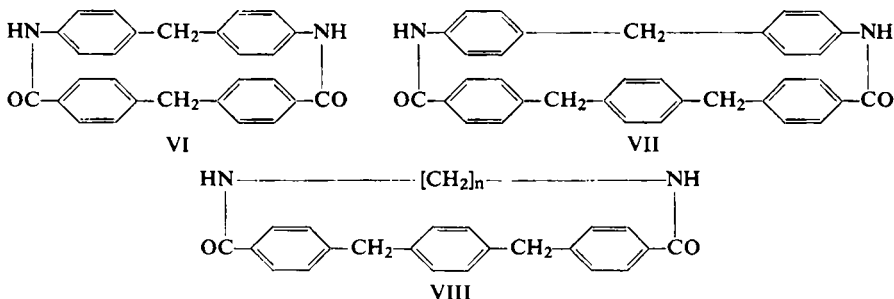
Die Diamide V ($n = 1, m = 2$) und V ($n = m = 2$) wurden mit Lithiumalanat zu den cyclischen Diaminen reduziert, die als Bis-*p*-toluolsulfonylamine charakterisiert wurden.

Das makrocyclische Diamid VI mit 4 *p*-verknüpften Benzolkernen wurde, allerdings nur in 6,3-proz. Ausbeute, durch Kondensation von Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-dichlorid mit 4,4'-Diamino-diphenylmethan erhalten. In der gleichen Weise ergab die Kondensation von 1,4-Dibenzylbenzol-dicarbonsäure-(4,4'')-dichlorid mit 4,4'-Diamino-diphenylmethan das Diamid VII (Ausb. 5,2% d. Th.).

Die beiden Ringsysteme VI und VII zeigen im Modell einen völlig starren Bau, wobei die Benzolkerne senkrecht zur Ringebene stehen. Wir führen die geringe Ausbeute bei diesen Cyclisierungen auf diese für die Cyclisierung ungünstigen sterischen

⁴⁾ A. LÜTTRINGHAUS, Naturwissenschaften 30, 40, 43 [1942].

Verhältnisse zurück, die auch für die sich bei der primären Kondensation ausbildende Kette eine für den Ringschluß notwendige, sterisch jedoch sehr ungünstige Lage erfordert. Dafür spricht auch, daß wir bei der Kondensation von 1.4-Dibenzylbenzoldicarbonsäure-(4'.4'')-dichlorid mit Hexamethyldiamin und Oktamethyldiamin die cyclischen Diamide VIII ($n = 6$) und VIII ($n = 8$) mit Ausbeuten von 35 und 70% d. Th. erhalten konnten. Die Modelle dieser Diamide zeigen nicht mehr die Einschränkung der freien Drehbarkeit der Benzolkerne.



Für die gewährten Sachmittel sind wir dem FONDS DER CHEMIE zu besonderem Dank verpflichtet. Der eine von uns (H.R.) dankt der Firma HENKEL & CIE. für die ihm gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangssubstanzen

Über die Reinigung des Benzols und der aliphatischen Diamine vgl. die III. Mitteil.²⁾

Darstellung und Reinigung der übrigen in dieser Arbeit verwendeten Diamine: *o*-Phenyldiamin¹⁾, 4.4'-Diamino-diphenylmethan⁵⁾, *p*-Xylyldiamin⁶⁾ und *p*-Phenyl- β . β' -diäthylamin⁷⁾.

Dicarbonsäuredichloride

o-Phthalsäuredichlorid: Herstellung und Reinigung nach E. OTT⁸⁾.

Isophthalsäuredichlorid: 49.8 g reine Isophthalsäure wurden mit 135 g PCl_5 innig gemischt und 8 Stdn. im Ölbad auf 120° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids wurde das zurückbleibende Säurechlorid aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 44.5 g (73% d. Th.), Schmp. 41°.

Terephthalsäuredichlorid: 25 g reine Terephthalsäure wurden mit 100 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid 5 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Thionylchlorids wurde der Rückstand aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 18.5 g (60% d. Th.), Schmp. 80°.

p-Phenyl-diessigsäuredichlorid: Die Herstellung erfolgte, wie vorstehend beschrieben, aus der Säure⁹⁾ mit Thionylchlorid. Schmp. 65° (aus Petroläther).

p-Phenyl- β . β' -dipropionsäuredichlorid: Die Herstellung erfolgte ebenfalls aus der Säure¹⁰⁾ mit Thionylchlorid. Schmp. 51° (aus Petroläther).

⁵⁾ H. RIVIER, Helv. chim. Acta 12, 866 [1929].

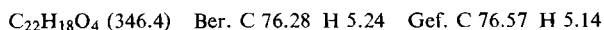
⁶⁾ F. LUSTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2992 [1895].

⁷⁾ P. RUGGLI, Helv. chim. Acta 18, 1393 [1935]. ⁸⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 528.

⁹⁾ TH. ZINCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1767 [1876]; A. F. TITLEY, J. chem. Soc. [London] 1926, 515. ¹⁰⁾ H. POHL, J. prakt. Chem. [2] 141, 44 [1934].

Diphenylmethan-dicarbonssäure-(4,4')-dichlorid: Die Säure wurde durch Wolff-Kisiner-Reduktion aus Benzophenon-dicarbonssäure-(4,4')¹¹⁾ erhalten und mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt. Schmp. 110–111° (aus Petroläther).

1,4-Dibenzylbenzol-dicarbonssäure-(4',4''): 55 g 1,4-Dibenzoylbenzol-dicarbonssäure-(4',4'')¹¹⁾ wurden mit 1500 ccm Diäthylenglykol und 30 ccm 85-proz. Hydrazin 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf gab man 90 g fein gepulvertes Natriumhydroxyd hinzu und destillierte das gebildete Wasser und überschüssiges Hydrazin soweit ab, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit 195° erreicht hatte. Bei dieser Temperatur kochte man weitere 21 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zugabe von 2 l dest. Wasser erwärmte man die Lösung auf 95° und fällte die Säure mit 210 ccm konz. Salzsäure. Die Säure wurde abgesaugt und mit viel dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 140° erhielt man 50,0 g (98% d.Th.) der Säure. Zur weiteren Reinigung kann aus Eisessig extraktiv umkristallisiert werden. Schmp. 335 bis 337°. Schwer löslich in Eisessig und Dioxan; löslich in Nitrobenzol; leicht löslich in Dimethylformamid.



Säurechlorid: Die Herstellung erfolgte mit Thionylchlorid in der üblichen Weise. Schmp. 125° (aus Ligroin).

Allgemeine Durchführung der Cyclisierung

Es wurde die in der III. Mittel.²⁾ beschriebene Cyclisierungsapparatur benutzt, wobei bei Verwendung der aromatischen Diamine die in der IV. Mittel.¹⁾ beschriebene Abänderung getroffen wurde. Als Lösungsmittel diente Benzol. Im übrigen war die Arbeitsweise die gleiche, wie sie in den vorhergehenden Mitteilungen beschrieben ist.

Herstellung der cyclischen Diamide, ausgehend von den isomeren Phthalsäuredichloriden: Die Cyclisierung mit den aliphatischen Diaminen erfolgte bei Zimmertemperatur, wobei die Zu-

Übersicht über die Cyclisierungsprodukte I, II, III und IV

Cyclisches Diamid	Schmp. ¹²⁾	Ausb. (% d. Th.)	Summen- formel	Elementaranalyse Ber. Gef.
<i>N,N'</i> -Äthylen- <i>o</i> -phthalsäurediamid (I, n = 2) (Äthylendiamin + <i>o</i> -Phthalylchlorid)	178°	31.8	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ (190.2) (200*)	C 63.20 C 63.10 H 5.25 H 5.19 N 14.71 N 14.95
<i>N,N'</i> -Tetramethylen- <i>o</i> -phthalsäurediamid (I, n = 4) (Tetramethylendiamin + <i>o</i> -Phthalylchlorid)	176°	52.1	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218.3) (241*)	C 66.03 C 66.23 H 6.47 H 6.31 N 12.84 N 12.99
<i>N,N'</i> -Hexamethylen- <i>o</i> -phthalsäurediamid (I, n = 6) (Hexamethylendiamin + <i>o</i> -Phthalylchlorid)	224°	64.5	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3) (238*)	C 68.27 C 68.59 H 7.35 H 7.53 N 11.37 N 11.22
<i>N,N'</i> - <i>o</i> -Phenylen- <i>o</i> -phthalsäurediamid (II) (<i>o</i> -Phenylendiamin + <i>o</i> -Phthalylchlorid)	300°	14.9	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ (238.2) (241*)	C 70.58 C 70.46 H 4.22 H 4.43 N 11.76 N 11.54
<i>N,N'</i> -Tetramethylen-isophthalsäurediamid (III, n = 4) (Tetramethylendiamin + Isophthalylchlorid)	365–370° (Zers.)	7.4	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218.3) (221*)	C 66.03 C 65.75 H 6.47 H 6.62 N 12.84 N 12.88
<i>N,N'</i> -Hexamethylen-isophthalsäurediamid (III, n = 6) (Hexamethylendiamin + Isophthalylchlorid)	325° (Zers.)	19.1	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3) (250*)	C 68.28 C 67.98 H 7.35 H 7.38 N 11.37 N 11.45
<i>N,N'</i> -Hexamethylen-terephthalsäurediamid (IV, n = 6) (Hexamethylendiamin + Terephthalylchlorid)	296° (Zers.)	6.3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3) (264*)	C 68.28 C 68.25 H 7.35 H 7.53 N 11.37 N 11.39
<i>N,N'</i> -Oktamethylen-terephthalsäurediamid (IV, n = 8) (Oktamethylendiamin + Terephthalylchlorid)	290° (Zers.)	30.1	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂ (274.4) (280*)	C 70.05 C 70.08 H 8.08 H 8.22 N 10.21 N 9.83
<i>N,N'</i> -Dekamethylen-terephthalsäurediamid (IV, n = 10) (Dekamethylendiamin + Terephthalylchlorid)	275° (Zers.)	57.0	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (302.5) (310*)	C 71.49 C 71.14 H 8.59 H 8.72 N 9.26 N 9.39

* Mol.-Gew. nach Rast in Borneol

¹¹⁾ C. F. KOELSCH und C. E. BRYAN, J. Amer. chem. Soc. 67, 2042 [1945].

¹²⁾ Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt und korrigiert.

tropfzeit 5 Stdn. betrug. Die Cyclisierung mit *o*-Phenylendiamin erfolgte bei 75° mit einer Zutropfzeit von ebenfalls 5 Stdn. Nach Beendigung des Zutropfens rührte man noch 15 Min. und filtrierte noch warm vom Ungelösten ab. Nach dem Einengen des Filtrates erhielt man einen Teil des cyclischen Diamids. Der unlösliche Rückstand wurde getrocknet und mit sehr reinem Tetrahydrofuran extrahiert. Bei den Diamiden der *o*-Phthalsäure konnte auch Benzol zur Extraktion verwendet werden. Man erhielt auf diese Weise die Hauptmenge des Diamids. Im Falle der Kondensation von *o*-Phthalsäuredichlorid mit *o*-Phenylendiamin erübrigte sich die Extraktion des unlöslichen Rückstandes, da praktisch die Gesamtmenge des gebildeten Diamids aus dem Filtrat der Benzol-Lösung isoliert werden konnte. Das rohe cyclische Diamid wurde aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle oder Bleicherde umkristallisiert. Die Tabelle (S. 1778) gibt einen Überblick über die gewonnenen cyclischen Diamide.

Diamid V ($n = m = 1$): 9.13 g (0.067 Mol) *p*-Xylylendiamin, gelöst in 500ccm Benzol, wurden mit 7.73 g (0.034 Mol) *p*-Phenylen-diessigsäuredichlorid, gelöst in 500ccm Benzol, unter Vorlage von 750 ccm Benzol bei 75° innerhalb von 5 Stdn. in der früher beschriebenen Weise cyclisiert. Man filtrierte heiß vom Ungelösten ab. Der nach dem Einengen des Filtrates erhaltene Rückstand wurde getrocknet und mit heißem Wasser extrahiert. Aus der wäßr. Lösung erhielt man das Diamid, das aus Chlorbenzol oder Äthanol umkristallisiert werden kann. Ausb. 3 g (30% d. Th.), Schmp. 308–310°. Löslich in Wasser und Äthanol; wenig löslich in Chlorbenzol.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$ (294.3) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52 Gef. C 73.31 H 6.19 N 9.54
Mol.-Gew. 281 (Hexahydro-*p*-aminobenzoessäure-lactam)

Diamid V ($n = 1, m = 2$): 12.66 g (0.078 Mol) *p*-Phenylen- β,β' -diäthylamin, gelöst in 1 l Benzol, wurden mit 8.9 g (0.039 Mol) *p*-Phenylen-diessigsäuredichlorid, gelöst in 1 l Benzol, unter Vorlage von 1.5 l Benzol bei Zimmertemperatur innerhalb von 8 Stdn. cyclisiert. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat auf 50ccm eingeengt. Beim Erkalten kristallisierte das Diamid aus, das aus Chlorbenzol oder einem Gemisch gleicher Teile Eisessig und Ameisensäure umkristallisiert werden kann. Ausb. 6.7 g (54% d. Th.), Schmp. 208°. Löslich in Äthanol, Benzol, Dioxan und Eisessig; wenig löslich in Wasser, Tetrahydrofuran und Chlorbenzol.

$C_{20}H_{22}N_2O_2$ (350.4) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.52 H 7.00 N 8.83
Mol.-Gew. 335 (Campher)

Reduktion zum Diamin: 6.4 g des cyclischen *Diamids V* ($n = 1, m = 2$) wurden mit 3 g Lithi-umalanat in 400ccm Tetrahydrofuran unter Rühren und Rückfluß innerhalb 30 Stdn. reduziert. Dabei wurde das Diamid, das sich in einem Soxhlet-Extraktor befand, langsam extrahiert. Nach beendigter Reduktion destillierte man das Tetrahydrofuran ab und fügte 300ccm Äther hinzu. Nach Zugabe der notwendigen Wassermenge trennte man die äther. Lösung ab, trocknete über Kaliumhydroxyd und fällte das gebildete Diamin durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als Dihydrochlorid. Ausb. 6 g (82% d. Th.). Das Dihydrochlorid ist sehr hygroskopisch und eignet sich deshalb nur schlecht für die Analyse. Es wurde deshalb mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in alkalisch-wäßriger Lösung die *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung hergestellt, die sich aus Dioxan umkristallisieren läßt. Schmp. 295°.

$C_{34}H_{38}N_2O_4S_2$ (602.8) Ber. N 4.65 Gef. N 4.91

Diamid V ($n = m = 2$): 6.76 g (0.042 Mol) *p*-Phenylen- β,β' -diäthylamin in 500ccm Benzol wurden mit 5.33 g (0.021 Mol) *p*-Phenylen- β,β' -dipropionsäuredichlorid in 500ccm Benzol unter Vorlage von 750ccm Benzol innerhalb von 8 Stdn. bei 75° cyclisiert. Nach dem Abfiltrieren der heißen Lösung und Einengen des Filtrates erhielt man fast reines Diamid. Aus dem Filtrationsrückstand konnte man durch Extraktion mit Chlorbenzol noch eine weitere

Menge des Diamids erhalten, das aus Amylalkohol umkristallisiert werden kann. Ausb. 4.2 g (58% d.Th.), Schmp. 248°. Leicht löslich in Eisessig und Ameisensäure; wenig löslich in Äthanol, Tetrahydrofuran, Chlorbenzol und Dioxan.

$C_{22}H_{26}N_2O_2$ (350.4) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99 Gef. C 75.30 H 7.53 N 8.23
Mol.-Gew. 364 (Borneol)

Reduktion zum Diamin: 2.2 g des *Diamids V* ($n = m = 2$) wurden mit 3 g Lithiumalanat in 350ccm siedendem Tetrahydrofuran in derselben Art, wie es für *V* ($n = 1, m = 2$) beschrieben wurde, reduziert und aufgearbeitet. Man erhielt 2.1 g des Dihydrochlorids. Die Identifizierung erfolgte auch hier durch Überführung in die *N.N'-Bis-p-toluolsulfonyl-Verbindung*. Schmp. 214° (aus Eisessig).

$C_{36}H_{42}N_2O_4S_2$ (630.8) Ber. N 4.44 Gef. N 4.52

Diamid VI: 6.5 g (0.033 Mol) *4,4'-Diamino-diphenylmethan* in 500ccm Benzol wurden mit 4.8 g (0.016 Mol) *Diphenylmethan-dicarbonensäure-(4,4')-dichlorid* in 500ccm Benzol unter Vorlage von 2l Benzol innerhalb von 10 Stdn. bei 75° cyclisiert. Man filtrierte darauf noch heiß vom Ungelösten ab. Durch Einengen des Filtrates erhielt man 80 mg praktisch reinen Diamids. Der unlösliche Rückstand (10.7 g) wurde mit 800ccm Wasser ausgekocht und bei 130° getrocknet. Dieser unlösliche Anteil wurde 48 Stdn. im Extraktor mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen der Toluollösung auf 30ccm erhielt man einen weiteren Anteil des Diamids, der durch zweimaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt wurde. Nochmaliges 48 stdg. Extrahieren mit Toluol lieferte einen weiteren Anteil, zu dessen Reinigung einmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol genügte. Gesamtausb. 430 mg (6.3% d.Th.). Die gut kristallisierte Substanz war bis 420° noch nicht geschmolzen. Löslich in Pyridin und Dimethylformamid; sehr wenig löslich in Benzol, Toluol und Chlorbenzol. Das Mol.-Gew. konnte nicht bestimmt werden, da die Substanz in Campher, Borneol und Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure-lactam unlöslich ist.

$C_{28}H_{22}N_2O_2$ (418.5) Ber. C 80.36 H 5.30 N 6.69 Gef. C 80.49 H 5.43 N 7.02

Diamid VII: 7.50 g (0.038 Mol) *4,4'-Diamino-diphenylmethan* in 500ccm Benzol wurden mit 7.88 g (0.019 Mol) *1,4-Dibenzylbenzol-dicarbonensäure-(4,4'')-dichlorid* in 500ccm Benzol unter Vorlage von 2l Benzol innerhalb von 10 Stdn. bei 75° cyclisiert. Man filtrierte darauf noch heiß vom Ungelösten ab. Durch Einengen des Filtrates auf 40ccm erhielt man 100 mg des Diamids in feinen Nadeln. Der unlösliche Rückstand wurde mit 500ccm Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet. Dieser Rückstand wurde im Extraktor mit 800ccm Toluol 150 Stdn. extrahiert. Nach dem Einengen der Lösung erhielt man weitere 400 mg fast reines Diamid. Gesamtausb. 500 mg (5.2% d.Th.). Die Kristalle waren bis 400° noch nicht geschmolzen. Löslich in Nitrobenzol; sehr wenig löslich in Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Isoamylalkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Anisol. Das Mol.-Gew. konnte auch hier nicht bestimmt werden, da das Diamid in Campher, Borneol und Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure-lactam unlöslich ist.

$C_{35}H_{28}N_2O_2$ (508.6) Ber. C 82.65 H 5.55 N 5.51 Gef. C 82.61 H 5.68 N 5.38

Diamid VIII ($n = 6$): 4.89 g (0.042 Mol) *Hexamethyldiamin* in 500ccm Benzol wurden mit 8.68 g (0.024 Mol) *1,4-Dibenzylbenzol-dicarbonensäure-(4,4'')-dichlorid* unter Vorlage von 2l Benzol innerhalb von 8 Stdn. bei 75° cyclisiert. Darauf filtrierte man noch heiß ab und engte das Filtrat auf 40ccm ein. Man erhielt 1.2 g des kristallinen Diamids vom Schmp. 263–264°. Der unlösliche Rückstand wurde mit 500ccm Wasser ausgekocht und getrocknet. Der Rückstand wurde mit 800 ccm Toluol innerhalb von 100 Stdn. im Heißdampfextraktor extrahiert. Nach dem Einengen der Toluollösung i. Vak. auf 20 ccm erhielt man einen weiteren Anteil reiner Substanz vom Schmp. 264°. Gesamtausb. 3.1 g (35% d. Th.),

Schmp. 265° (aus Chlorbenzol). Löslich in Tetrahydrofuran, Dioxan, Amylalkohol und Eisessig; weniger löslich in Aceton und Chlorbenzol; schwer löslich in Benzol und Toluol.

$C_{28}H_{30}N_2O_2$ (426.5) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 78.30 H 7.40 N 6.82

Mol.-Gew. 420 (Borneol)

Dianid VIII ($n = 8$): 5.79 g (0.040 Mol) *Oktamethylendiamin* in 500 ccm Benzol wurden mit 8.32 g (0.020 Mol) des *1.4-Dibenzylbenzol-dicarbonssäure-(4'.4'')-dichlorids* unter Vorlage von 2 l Benzol innerhalb von 8 Stdn. bei 75° cyclisiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Ausb. 6.4 g (70% d. Th.). Schmp. 304° (aus Ameisensäure). Leicht löslich in Ameisensäure, Eisessig und Chlorbenzol; schwer löslich in Äthanol, Chloroform und Dioxan.

$C_{30}H_{34}N_2O_2$ (454.6) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.36 H 7.53 N 6.30

Mol.-Gew. 440 (Borneol)

ALFRED SCHELLENBERGER und EVA PODANY

Untersuchungen zur Komplexchemie der Brenztraubensäure, II¹⁾

Über den Mechanismus der Decarboxylierung von Brenztraubensäure durch Aluminiumsalze

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 31. März 1958)

Die Decarboxylierung wäßriger Brenztraubensäure-Lösungen durch Aluminiumsalze verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit über die Para-Brenztraubensäure. Diese bildet sich, bevorzugt unter dem Einfluß von komplexbildenden Metallionen, durch aldolartige Verknüpfung dreier Moleküle Brenztraubensäure. Durch Abspaltung von Wasser entsteht daraus eine β,γ -ungesättigte Carbonsäure, welche unter der Wirkung des Aluminiumsalzes decarboxyliert. Das entstehende hypothetische Produkt lagert sich anschließend in das γ -Lacton der α -Methyl- α -hydroxy- β' -carboxy-adipinsäure um. Auch die offenbar nach dem gleichen Schema verlaufende Decarboxylierung des dimeren Kondensationsproduktes der Brenztraubensäure, der α -Keto- γ -valerolacton- γ -carbonsäure, unter Bildung von Brenzweinsäure wird durch Aluminiumsalze beschleunigt.

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ konnte festgestellt werden, daß Brenztraubensäure (BTS) in wäßriger Lösung durch Metall-, vor allem durch Aluminiumsalze decarboxyliert wird. Diese Umsetzung ist stark vom p_H des Reaktionsmediums abhängig. Das Maximum der Umsetzungsgeschwindigkeit liegt bei $p_H 2.0 \pm 0.05$ ²⁾.

¹⁾ A. SCHELLENBERGER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **309**, 16 [1957]. Soll als I. Mitteil. gelten. ²⁾ R. SELKE, Diplomarb. Univ. Halle (Saale) 1958.