

# Über eine neue Synthese von $\alpha$ -Alkyladipinsäuren

Von

ADOLF FRANKE, ALFRED KROUPA und SOLON HADZIDIMITRIU

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1932)

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> haben wir über die Überführung von Oxyden in Dikarbonsäuren berichtet. Oxidodekan und Oxidododekan wurden zu Dibromiden aufgespalten. Aus diesen erhielten wir über die Dinitrile zwei Dikarbonsäuren  $C_{12}H_{22}O_4$  und  $C_{14}H_{26}O_4$ . Wir haben schon damals auf Beobachtungen hingewiesen, die dafür sprechen, daß Isomerengemische vorlagen, aus denen in beiden Fällen schließlich der Hauptbestandteil in reinem Zustand isoliert wurde.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Dikarbonsäuren mindestens zur Hauptmenge aus 1,5-Oxyd bestand, haben wir die erhaltenen Säuren als  $\alpha$ -Alkylpimelinsäuren bezeichnet. *Diese Angaben sind richtigzustellen.* Die von uns aus Oxyden erhaltenen kristallisierten Säuren sind Alkyladipinsäuren; die aus Oxidodekan erhaltene Säure  $C_{12}H_{22}O_4$  ist identisch mit  $\alpha$ -*n*-Hexyladipinsäure, wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Säure, ihres Amids und Halbamids bewiesen wurde. Die Säure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften beträchtlich von der  $\alpha$ -Amylpimelinsäure, deren Amid und Halbamid größere Löslichkeit und tiefere Schmelzpunkte aufweisen. Wegen der Möglichkeit des Auftretens von 1,6-Oxyd mußte auch  $\alpha$ -Butylkorksäure in Betracht gezogen werden. Diese Säure zeigt mit der aus Oxyd gewonnenen große Ähnlichkeit. Der Mischschmelzpunkt aber gibt starke Depression.

In ganz analoger Weise konnte für die aus Oxidododekan gewonnene Dikarbonsäure  $C_{14}H_{26}O_4$  die Konstitution einer  $\alpha$ -*n*-Oktyladipinsäure sichergestellt werden, wobei der Vergleich wieder mit der Säure, dem Amid und dem Halbamid vorgenommen wurde.

<sup>1</sup> FRANKE und KROUPA, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 347, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 583.

Alle zum Vergleich erforderlichen Säuren waren bisher unbekannt. Wir wollen über Synthese und Eigenschaften der Alkylpimelinsäuren und Alkylkorksäuren in gesonderten Arbeiten berichten.

Von  $\alpha$ -Alkyladipinsäuren waren bisher bekannt die Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropyladipinsäure, die auf sehr verschiedenen Wegen erhalten wurden.

Zur präparativen Darstellung solcher Säuren kamen bisher wohl nur zwei Wege in Betracht. Der eine bestand in der Einwirkung von  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester auf Natriumalkylmalonester, Verseifung des Trikarbonsäureesters und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung<sup>2</sup>. MONTEMARTINI behauptet, daß dabei neben Alkyladipinsäuren auch Isomere entstehen. MELLOR, der nach diesem Verfahren die Methyl-, Äthyl- und Propyladipinsäure darstellte, erwähnt nichts von einer Isomerenbildung. Eine Abänderung dieser Synthese nahm MONTEMARTINI vor, indem er auf Natriummalonester  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester einwirken ließ und den erhaltenen Trikarbonsäureester alkylierte.

Der zweite Weg besteht in der Alkylierung von Zyklopentan-2-*on*-1-karbonsäureester und darauffolgender Aufspaltung durch Natriumalkoholat<sup>3</sup>. Schon bei der Darstellung der Isopropyladipinsäure nach diesem Verfahren macht die Aufspaltung des zyklischen Esters Schwierigkeiten, die mit wachsender Größe des Alkylrestes noch erheblich zunehmen dürften.

Beide Synthesen haben den Nachteil, daß das Ausgangsmaterial ( $\gamma$ -Chlorbuttersäureester bzw. Zyklopentan-2-*on*-1-karbonsäureester) nicht leicht zugänglich ist.

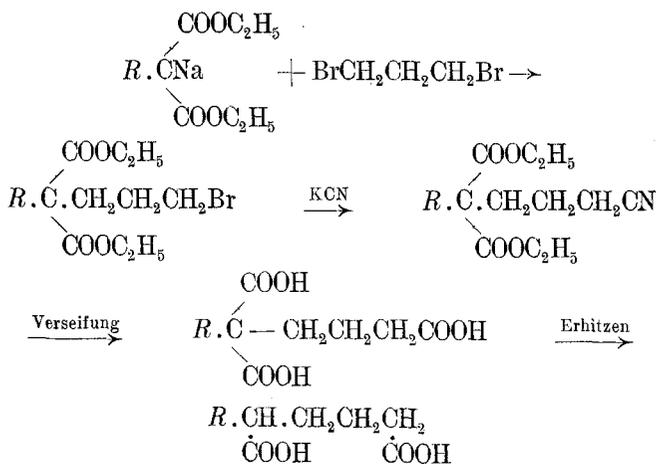
Eine Besprechung der anderen Wege, auf denen bisher  $\alpha$ -Alkyladipinsäuren erhalten wurden, würde zu weit führen. Wegen ihrer Kompliziertheit kommen sie für die Darstellung kaum in Betracht.

Wir haben zur Darstellung der  $\alpha$ -Hexyladipinsäure bzw. der  $\alpha$ -Oktyladipinsäure einen Weg gewählt, der sich wegen des glatten Verlaufes der Synthese und wegen der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials auch sehr gut zur Darstellung niederer  $\alpha$ -Alkyladipinsäuren eignet. Diese Synthese ist einer

<sup>2</sup> MONTEMARTINI, G 26/II, 1896, S. 264; MELLOR, Soc. 79, 1901, S. 130.

<sup>3</sup> BOUVEAULT, Bull. soc. chim. 21, 3, 1899, S. 1019; BOUVEAULT-LOCQUIN, Compt. rend. 146, 1908, S. 82, 138, bzw. Bull. soc. chim. 3, 4, 1908, S. 436, 446, 450.

Synthese nachgebildet, die der eine von uns für die Darstellung der bisher unbekanntenen  $\alpha$ -Alkylkorksäuren ausgearbeitet hat. Ihr Verlauf wird durch folgende Formelbilder wiedergegeben:



Bei der ersten Stufe, der Darstellung des Alkylbrompropylmalonesters, erhielten wir Ausbeuten um 50% d. Th., wenn wir die Umsetzung mit dem doppelten Überschuß an Trimethylenbromid in absolutem Benzol durchführten, entsprechend einer Angabe von DOX und YODER<sup>4</sup>, die den Äthyl- $\gamma$ -brompropylmalonester und den *i*-Amyl- $\gamma$ -brompropylmalonester darstellten.

Als Nebenprodukt erhält man den Tetrakarbonsäureester, der durch die Umsetzung beider Bromatome des Trimethylenbromids entsteht. Die Abtrennung vom Hauptprodukt durch fraktionierte Destillation bereitet infolge der großen Siedepunktdifferenz keinerlei Schwierigkeiten. Halogenwasserstoffabspaltung findet — wenn überhaupt — nur in untergeordnetem Maße statt.

Arbeitet man in Äthylalkohol, so sind die Ausbeuten weit schlechter, da aus dem Trimethylenbromid zum Teil Bromwasserstoff abgespalten wird. Man erhält neben dem gebromten Ester viel ungesättigtes Produkt (jedenfalls Allylderivat), auch läßt sich nur ein Teil des wertvollen Trimethylenbromids zurückgewinnen. Auch darauf haben DOX und YODER hingewiesen.

Wir haben die Synthese auch in butylalkoholischer Lösung versucht, doch sind die Ausbeuten geringer als beim Arbeiten in Benzol. Neben der Halogenwasserstoffabspaltung tritt dabei eine zweite Komplikation auf. Infolge Umesterung, die ja an sich für

<sup>4</sup> DOX und YODER, Am. Soc. 45, 1923, S. 1758.

die Synthese belanglos ist, erhält man keine konstant siedenden Produkte, wodurch das Ausfraktionieren sehr erschwert ist.

Die Umsetzung des gebromten Esters zum Nitrilester verläuft bei Anwendung von reinstem Kaliumcyanid ganz glatt, mit Ausbeuten um 85% d. Th. Die Verseifung des Nitrilesters und die Dikarboxylierung liefern so gut wie keine Nebenprodukte, verlaufen daher praktisch quantitativ.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß diese Reaktionsfolge zu vollständig einheitlichen Endprodukten führt. Die erhaltenen Dikarbonsäuren erstarren nach der Vakuumdestillation vollständig und der Schmelzpunkt läßt sich durch Umkristallisieren nur unwesentlich erhöhen. Die aus den Säuren hergestellten Derivate sind ebenfalls einheitlich. Eine Umlagerung, die zur Bildung von Isomeren führen könnte, findet demnach bei dieser Reaktionsfolge nicht statt.

Bei der Verseifung der aus Oxyden erhaltenen Dinitrile wurden neben den Amidsäuren, die, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Halbamide der entsprechenden Alkyladipinsäuren darstellen, Öle erhalten. Diese hätten nach den analytischen Daten ziemlich reine Dikarbonsäuren sein sollen, doch gelang es nicht oder nur sehr unvollständig, sie zur Kristallisation zu bringen. Die Untersuchung der nunmehr synthetisch gewonnenen Alkyladipinsäuren hat gezeigt, daß damals tatsächlich Isomergemische vorlagen. Die synthetisch gewonnenen Säuren kristallisierten leicht, selbst in unreinem Zustand. Die aus ihnen gewonnenen Amide zeigten schon nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt. Die Amide der öligen, aus Oxyden gewonnenen Säuren mußten dagegen wiederholt umkristallisiert werden, bis dieser Punkt erreicht war. In einem Falle konnten sogar Fraktionen von verschiedener Löslichkeit und verschiedenem Schmelzpunkt erhalten werden, die gleiche Analysenwerte gaben. Die daraus gewonnenen Amidsäuren zeigten gleiches Verhalten.

Der Vergleich der synthetisch gewonnenen Alkyladipinsäuren und Alkylpimelinsäuren hat ferner gezeigt, daß sich derartige Isomere in ihren Eigenschaften ziemlich stark unterscheiden. Es besteht die begründete Hoffnung, daß sich die aus Oxyden gewonnenen Dikarbonsäuregemische so weit in ihre Komponenten zerlegen lassen, daß sich daraus nicht nur die qualitative, sondern (wenn auch nur ungenau) die quantitative Zusammensetzung der Oxyde wird angeben lassen. Wir beabsich-

tigen, die Folgerungen, die sich aus diesen Ergebnissen für die Konstitution der Oxyde ergeben, zusammen mit anderem Tatsachenmaterial in einer gesonderten Arbeit zu erörtern. Wir wollen an dieser Stelle nur mitteilen, daß wir bereits aus einer Reihe von Oxyden  $\gamma$ -Ketonsäuren erhalten haben. Darin liegt eine wünschenswerte Bestätigung der Ergebnisse, die bei den Dikarbonsäuren gewonnen wurden, zugleich der einwandfreie Beweis, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole auch beträchtliche Mengen von 1,4-Oxyden entstehen.

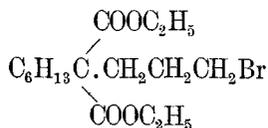
## EXPERIMENTELLER TEIL.

### A. Synthese der $\alpha$ -, *n*-Hexyladipinsäure.

#### 1. *n*-Hexylmalonester.

Als Ausgangsmaterial diente der Kahlbaumsche normale Hexylalkohol. Nach der Reinigung durch wiederholte fraktionierte Destillation zeigte das Präparat den Siedepunkt 157—158°. Den Alkohol führten wir durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff bei 120—130° in Hexylbromid<sup>5</sup> über. Sp. 154·6—157·2, Ausbeute 85% d. Th. Nach den Angaben von Dox<sup>6</sup> erhielten wir daraus den *n*-Hexylmalonester, Sp.<sub>9 mm</sub> 133—134°, in einer Ausbeute von 71% d. Th.

#### 2. *n*-Dekan-1-brom-4,4-dikarbonsäurediäthylester<sup>7</sup>.



Wie schon früher erwähnt wurde, arbeitet man bei dieser Synthese am besten in Benzollösung. Die günstigsten Ergebnisse erzielten wir nach folgender Vorschrift: 2·4 g Natrium werden unter Xylol fein zerteilt. Das Xylol wird abgegossen, das Natrium mit etwas trockenem Benzol abgespült und mit zirka 20 cm<sup>3</sup> Benzol überschichtet. Nun werden 24·5 g Hexylmalonester zuge-

<sup>5</sup> Vgl. dazu: LIEBEN-JANECEK, Liebigs Ann. 187, 1877, S. 137. Dox, Am. Soc. 46, 1924, S. 1707.

<sup>6</sup> Dox, Am. Soc. 46, 1924, S. 1708.

<sup>7</sup> Vgl. DOX und YODER, Am. Soc. 45, 1923, S. 1758.

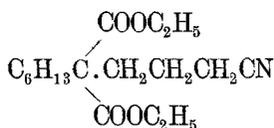
fügt, zugleich kühlt man, um zu verhindern, daß das Natrium durch die Reaktionswärme zusammenschmilzt. Wenn die anfangs lebhaft entwickelte Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man mäßig, doch ist langes Kochen zu vermeiden. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, dekantiert man von geringen Natriumresten, spült mit etwas Benzol ab und trägt die klare, etwas gelbliche Lösung portionenweise in 40·5 g Trimethylenbromid ein, wobei man nach jedem Zusatz wartet, bis die ziemlich heftige Reaktion nachgelassen hat. Tritt diese nicht von selbst ein, so wird sie durch leichtes Erwärmen eingeleitet.

Sobald alles eingetragen ist, wird im Ölbad gekocht, bis das Reaktionsprodukt gegen Phenolphthalein neutral reagiert (zirka 1 Stunde). Neutrale Reaktion gegen Lackmus erreicht man auch nach tagelangem Kochen nicht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nun in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers und Benzols destilliert man das überschüssige Trimethylbromid im Vakuum ab. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man fängt zunächst innerhalb sehr weiter Grenzen auf und steigert die Temperatur des Heizbades bis 220°, um die letzten Anteile des gebromten Esters überzutreiben. Im Kolben bleibt ein gelbliches viskoses Öl zurück. Es enthält den als Nebenprodukt entstehenden, sehr schwer flüchtigen Tetrakarbonsäureester. Das Destillat wird nun im Hochvakuum ausfraktioniert. Man erhält so 16·8 g des gebromten Esters als farblose Flüssigkeit vom Sp. 142—145° bei zirka 0·3 mm<sup>8</sup>, Ausbeute 46% d. Th.

Halogenbestimmung nach LIEBIG:

- I. 0·3825 g Substanz gaben 0·1988 g AgBr  
 II. 0·3425 g „ „ 0·1782 g AgBr.  
 Gef.: I. 22·12, II. Br 21·95%.  
 Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>Br: Br 21·91%.

3. *n*-Dek an - 1 - z y a n - 4, 4 - d i k a r b o n s ä u r e d i ä t h y l - e s t e r.



14·7 g des gebromten Esters wurden in eine Lösung von 15 g Kaliumzyanid (p. a. Merck) in 15 cm<sup>3</sup> Wasser + 35 cm<sup>3</sup> Alko-

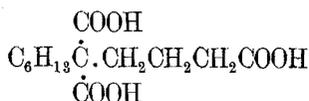
<sup>8</sup> Diese und die folgenden Angaben des Druckes bei Hochvakuumdestillationen sind ziemlich ungenau.

hol eingetragen und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Nitrilester wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 10·8 g, entsprechend 86% d. Th. Der Nitrilester ist eine farblose, geruchlose, etwas viskose Flüssigkeit vom Sp. 152—153° bei zirka 0·2 mm.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 7·246 mg Substanz gaben 0·275 cm<sup>3</sup> N (18°, 747 mm)  
 II. 4·764 mg „ „ 0·178 cm<sup>3</sup> N (17°, 750 mm).  
 Gef.: I. N 4·38, II. 4·34%.  
 Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N: N 4·50%.

#### 4. *n*-Dekan-1, 4, 4-trikarbonsäure.



9 g Nitrilester wurden durch zehnstündiges Kochen mit einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 22 cm<sup>3</sup> Wasser und 22 cm<sup>3</sup> Alkohol verseift. Nach Abdampfen des Alkohols wurde die fast farblose Lösung filtriert und angesäuert. Die Trikarbonsäure schied sich kristallisiert aus. Ausbeute über 95% d. Th. Schmp. 161° unter Zersetzung (Berl Bloc).

Äquivalentgewichtsbestimmung:

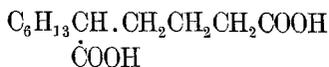
- I. 0·2963 g Substanz verbrauchten 32·07 cm<sup>3</sup> n/10-Lauge  
 II. 0·3286 g „ „ 35·58 cm<sup>3</sup> n/10- „ .  
 Äquivalentgewicht gef.: I. 92·4, II. 92·4.  
 Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>(COOH)<sub>3</sub>: 91·4.

Der Umschlag ist sehr unscharf. Man muß in Eiskühlung auf deutliche Rotfärbung titrieren. Bei Anwendung von Thymolphthalein ist der Umschlag scharf. Eiskühlung ist in diesem Falle nicht erforderlich.

0·3265 g Substanz verbrauchten 35·38 cm<sup>3</sup> n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 92·3.  
 Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>(COOH)<sub>3</sub> 91·4.

#### 5. $\alpha$ -*n*-Hexyladipinsäure.



*n*-Dekan-1, 4, 4-trikarbonsäure wurde bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf 190° C erhitzt und die entstandene Dikarbonsäure im Hochvakuum destilliert. Die Säure ging konstant

bei 175° C (Druck zirka 0·2 mm) über. Unmittelbar nach der Destillation begann das erhaltene farblose hochviskose Öl zu kristallisieren und erstarrte zu einer weißen, sehr harten Kristallmasse. Schmp. 64°. Die Säure wurde in sehr wenig Äther gelöst, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Die Säure schied sich allmählich in prismatischen Kristallen aus und zeigte nunmehr den Schmelzpunkt 65·4° korr., der sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht mehr änderte.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

I. 0·5830 g Säure verbrauchten 50·75 cm<sup>3</sup> n/10-Lauge

II. 0·4725 g „ „ 40·90 cm<sup>3</sup> n/10- „ .

Äquivalentgewicht gef.: I. 114·9, II. 115·5.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>(COOH)<sub>2</sub>: 115·9.

Elementaranalyse:

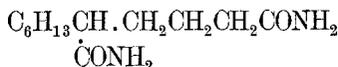
I. 0·1126 g Substanz gaben 0·2578 g CO<sub>2</sub> und 0·0964 g H<sub>2</sub>O

II. 0·1364 g „ „ 0·3124 g CO<sub>2</sub> und 0·1170 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: I. C 62·44, H 9·58; II. C 62·46, H 9·60%.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: C 62·56, H 9·64%.

Amid der α-Hexyladipinsäure.



Die Säure wurde nach der von H. MEYER<sup>9</sup> angegebenen Methode in das Amid übergeführt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus viel Wasser, worin das Amid in der Kälte fast unlöslich ist, lag der Schmelzpunkt bei 187·5—188°. Nochmaliges Umkristallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Aus 2·8 g Säure konnten 2·3 g reines Amid erhalten werden, entsprechend 83% d. Th.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

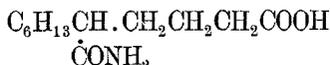
I. 4·204 mg Substanz gaben 0·457 cm<sup>3</sup> N (22°, 738 mm)

II. 3·500 mg „ „ 0·386 cm<sup>3</sup> N (21°, 740 mm).

Gef.: I. N 12·22, II. 12·46%.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: N 12·23%.

Halbamid der α-Hexyladipinsäure.



3·3 g Amid wurden mit einer Lösung von 3 g Kalium-

<sup>9</sup> Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 417, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 417.

hydroxyd in  $10\text{ cm}^3$  Wasser und  $10\text{ cm}^3$  Alkohol zirka andert-halb Stunden lang gekocht. Der Endpunkt ist daran zu erkennen, daß eine Probe des Reaktionsgemisches beim Verdünnen mit Wasser fast kein Amid abscheidet. Nun wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Es schied etwas unverändertes Amid ab, das abfiltriert wurde. Das klare Filtrat wurde angesäuert und die ausgefällte Amidsäure aus Alkohol und Wasser umkristallisiert. Ausbeute  $2.3\text{ g}$  entsprechend 70% d. Th. Schmp.  $149.5^\circ$ .

Äquivalentgewichtsbestimmung:

I.  $0.09575\text{ g}$  Substanz verbrauchten  $8.35\text{ cm}^3\text{ n}/20$ -Lauge

II.  $0.06435\text{ g}$  " " "  $5.63\text{ cm}^3\text{ n}/20$  "

Äquivalentgewicht gef.: I.  $229.4$ , II.  $228.5$ .

Ber. für  $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ON})\cdot\text{COOH}$ :  $229.2$ .

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

I.  $3.273\text{ mg}$  Substanz gaben  $0.184\text{ cm}^3\text{ N}$  ( $22^\circ$ ,  $738\text{ mm}$ )

II.  $3.124\text{ mg}$  " " "  $0.172\text{ cm}^3\text{ N}$  ( $22^\circ$ ,  $738\text{ mm}$ ).

Gef.: I. N  $6.32\%$ , II.  $6.19\%$ .

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ : N  $6.11\%$ .

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die  $\alpha$ -*n*-Hexyladipinsäure identisch mit der aus Oxidodekan erhaltenen Dikarbonsäure (von uns seinerzeit zu Unrecht als Amylpimelinsäure bezeichnet). Über Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte gibt folgende Zusammenstellung Auskunft.

Hexyladipinsäure	Säure aus Oxi-	Mischschmelzpunkt
$65.4^\circ$	dodekan $65.6^{10}$	$65.4^\circ$
Amid 188	Amid 186	$186.5$
Halbamid $149.5$	Halbamid $149.5$	$149.5$

## B. Synthese der $\alpha$ -*n*-Oktyladipinsäure.

### 1. *n*-Oktylmalonester.

*n*-Oktylalkohol<sup>11</sup>, Sp.  $193.5$ — $195^\circ$ , wurde nach den Angaben von KAMM und MARVEL<sup>12</sup> in Oktylbromid übergeführt. Ausbeute 91% d. Th. Sp.<sub>10 mm</sub>  $74.5$ — $77.5$ . Zur Darstellung des Oktylmalonesters, über den wir in der Literatur keine Angaben finden konnten, verfahren wir, wie folgt.  $2.9\text{ g}$  Natrium wurden in  $47\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst. Zur abgekühlten Lösung wurden

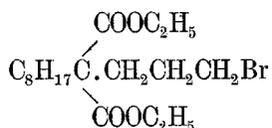
<sup>10</sup> In der früher zitierten Arbeit ist der Schmelzpunkt irrtümlich mit  $68^\circ$  angegeben.

<sup>11</sup> Wir benützten auch in diesem Falle das Kahlbaumsche Präparat und reinigten es durch Destillation.

<sup>12</sup> Am. Soc. *42*, 1920, S. 309.

37 g Malonester<sup>13</sup> allmählich zugesetzt. Nun wurde am Wasserbad erhitzt und zur klaren Lösung 22.4 g Oktylbromid langsam zutropfen gelassen. Nach siebenstündigem Kochen am Wasserbad wurde abgekühlt, in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Der überschüssige Malonester läßt sich wegen der großen Siedepunktsdifferenz leicht vom Oktylmalonester trennen. Wir erhielten 27 g Oktylmalonester, Sp.<sub>9 mm</sub> 156°. Die Ausbeute betrug über 85% d. Th.

2. *n*-Dodekan-1-Brom-4,4-dikarbonsäure-diäthylester.



Die Darstellung des gebrannten Esters erfolgte ganz analog der Darstellung des Dekan-1-Brom-4,4-Dikarbonsäureesters. Nur wandten wir in diesem Falle einen größeren Überschuß an Trimethylenbromid an, nämlich 45 g auf 26.3 g Oktylmalonester. Wir erhielten 19.9 g Dodekan-1-Brom-4,4-Dikarbonsäureester als farbloses Öl, Sp. 152—157° bei zirka 0.2 mm Druck. Diese Ausbeute entspricht 52% d. Th.

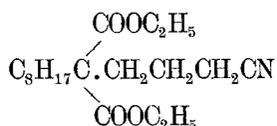
Die Halogenbestimmung nach LIEBIG wurde mit einem innerhalb eines Grades siedenden Ester ausgeführt.

0.2918 g Substanz gaben 0.1401 g AgBr.

Gef.: 20.43% Br.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>Br: 20.33% Br.

3. *n*-Dodekan-1-Zyan-4,4-dikarbonsäure-diäthylester.



wurde nach derselben Methode dargestellt wie der *n*-Dekan-1-Zyan-4,4-dikarbonsäureester. Vgl. S. 70—6.

Aus 18.5 g des gebrannten Esters erhielten wir 13.7 g Nitril-

<sup>13</sup> Auf die Verbesserung der Ausbeute, die sich durch Anwendung eines Überschusses von Malonester bei solchen Synthesen erzielen läßt, hat schon LEUCHS, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1507, hingewiesen.

ester als farbloses viskoses Öl, Sp. 165—168° bei zirka 0·2 mm. Ausbeute 86% d. Th.

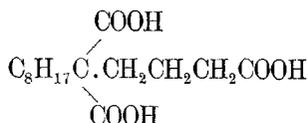
Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 6·713 mg Substanz gaben 0·235 cm<sup>3</sup> N (17°, 750 mm)  
 II. 5·917 mg „ „ 0·208 cm<sup>3</sup> N (18°, 750 mm).

Gef.: I. N 4·07, II. 4·07%.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N: N 4·13%.

*n*-Dodekan-1, 4, 4-trikarbonsäure.



erhielten wir aus dem Nitrilester durch Verseifen mit wässrig alkoholischer Kalilauge. Vgl. S. 70—7.

Die Ausbeute betrug 94% d. Th. Die Säure zeigte den Schmp. 160° unter Zersetzung (Berl Bloc).

Äquivalentgewichtsbestimmung:

- I. 0·3408 g Säure verbrauchten 33·66 cm<sup>3</sup> n/10-Natronlauge  
 II. 0·3123 g „ „ 30·77 cm<sup>3</sup> n/10- „

Äquivalentgewicht gef.: I. 101·3, II. 101·5.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>(COOH)<sub>3</sub>: 100·7.

Es wurde mit Phenolphthalein unter Eiskühlung gearbeitet. Auch bei dieser Trikarbonsäure war der Umschlag sehr unscharf.

$\alpha$ -*n*-Oktyladipinsäure

wurde aus der *n*-Dodekan-1, 4, 4-trikarbonsäure durch Erhitzen auf 190° dargestellt. Nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung wurde im Hochvakuum destilliert.

Sp. 191° bei zirka 0·5 mm Druck. Die Säure kristallisierte schon während der Destillation und zeigte den Schmp. 74·5°. Durch Umkristallisieren aus Äther, Petroläther änderte sich der Schmelzpunkt nur mehr wenig: Schmp. 75°.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

- I. 0·448 g Säure verbrauchten 34·62 cm<sup>3</sup> n/10-Lauge  
 II. 0·4687 g „ „ 36·24 cm<sup>3</sup> n/10- „

Äquivalentgewicht gef.: I. 129·4, II. 129·3.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>(COOH)<sub>2</sub>: 129·1.

Elementaranalyse:

- I. 0·1200 g Substanz gaben 0·2856 CO<sub>2</sub> und 0·1099 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0·1220 g „ „ 0·2904 CO<sub>2</sub> und 0·1096 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: I. C 64·91, H 10·25; II. C 64·92, H 10·05%.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>: C 65·06, H 10·15%.

Die Oktyladipinsäure wurde analog der Hexyladipinsäure in ihr Amid und Halbamid übergeführt. Die Ausbeute entsprach den dort angegebenen.

### Amid der $\alpha$ -Oktyladipinsäure.

Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser 186·7°.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 5·225 mg Substanz gaben 0·498 cm<sup>3</sup> N (22°, 735 mm)  
 II. 3·809 mg „ „ 0·357 cm<sup>3</sup> N (19°, 740 mm).  
 Gef.: I. N 10·67, II. N 10·67%.  
 Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: N 10·93%.

### Halbamid der $\alpha$ -Oktyladipinsäure.

Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser 150°.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

- I. 0·1259 g Säure verbrauchten 9·78 cm<sup>3</sup> n/20-Lauge  
 II. 0·1433 g „ „ 11·09 cm<sup>3</sup> n/20- „  
 Äquivalentgewicht gef.: I. 257·5, II. 258·6.  
 Ber. für (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>ON)COOH: 257·2.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 4·511 mg Substanz gaben 0·218 cm<sup>3</sup> N (18°, 739 mm)  
 II. 6·501 mg „ „ 0·314 cm<sup>3</sup> N (19°, 739 mm).  
 Gef.: I. N 5·51, II. 5·49%.  
 Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N: N 5·44%.

Die  $\alpha$ -n-Oktyladipinsäure ist identisch mit der aus Oxidodekan erhaltenen Säure. Wir geben wieder eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte.

$\alpha$ -Oktyladipinsäure	Säure aus Oxidodekan	Mischschmelzpunkt
75°	75°	75°
Amid 186·7	Amid 186·3	186·6
Halbamid 150	Halbamid 150·3	150·3