

264. Julius v. Braun: Notiz über die Einwirkung von Piperidin auf α, α' -Dibrom-adipinsäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. Mai 1929.)

In einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ stellten Fuson und Bradley fest, daß die Einwirkung von Piperidin auf α, α' -Dibrom-adipinsäure-ester im Gegensatz zu den von mir und Münch vor 3 Jahren gemachten Beobachtungen²⁾ zu 75 % unter Aufspaltung der Sechs-Kohlenstoff-Kette der Dicarbonsäure β -Piperidino-propionsäure-ester liefert. Sie schließen daraus, daß das Piperidin im selben Maße, wie seine kern-alkylierten Derivate und wie die offenen Homologen des Dimethylamins imstande sei, diese Sechs-Kohlenstoff-Kette (unter vorübergehender Bildung eines Cyclobutan-Derivats) zu spalten, und daß unsere Ansicht, die Spaltreaktion hänge mit einer sich von der scheibchenförmigen Bauart entfernenden, mehr dreidimensionalen Form des basischen Moleküls zusammen³⁾, nicht zuträfe.

Es wurden infolgedessen im hiesigen Institut — und zwar von Hrn. Dr. L. Tauber — sowohl die Versuche von Fuson und Bradley, als auch die von v. Braun und Münch wiederholt, und dabei stellte sich Folgendes heraus: Nimmt man die Einwirkung von Piperidin auf den gebromten Ester, so wie es die amerikanischen Forscher getan haben, ohne anfängliche starke Kühlung vor, so daß eine plötzliche, sehr starke Erwärmung der Reaktionsmasse eintritt, so kann man in der Tat unter den Umsetzungsprodukten eine recht erhebliche Menge β -Piperidino-propionsäure-ester fassen: sie erreicht 40 % der Theorie, konnte aber von uns nie darüber hinaus gebracht werden. Arbeitet man hingegen so, daß man durch anfängliche starke Kühlung für einen langsamen Eintritt der Reaktion sorgt — und das war die Methode, deren wir uns früher bei den vergleichenden Versuchen bedient haben —, so bleibt die Bildung des basischen Propionsäure-esters nicht ganz aus, erfolgt aber gegenüber der Bildung des Di-piperidino-adipinsäure-esters in recht bescheidenem Umfang (z. B. 1.5–2 g aus 30 g Dibrom-adipinsäure-ester), so daß sie bei den früher mit kleineren Ansätzen ausgeführten Versuchen nicht merklich in die Erscheinung trat.

Daß bei einer mit einer plötzlichen Erwärmung und Lockerung der Bindungsverhältnisse verbundenen Reaktion der Umsatz auf ein Nebengeleis geleitet werden kann, ist plausibel. Daß aber die Umsetzung, wenn sie unter gelinden Bedingungen durchgeführt wird, beim Piperidin einen quantitativ ganz anderen Verlauf als bei seinen Kern-alkyl-Derivaten nimmt, wird durch diese neueren Versuche wohl nur bestätigt.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 599 [1929].

²⁾ B. **59**, 1941 [1926].

³⁾ vergl. dazu unsere weiteren Mitteilungen B. **59**, 1950 [1926], **61**, 1423 [1928].