

det. In der Wärme erleidet sie mit konz. Schwefelsäure eine Umlagerung (siehe unten) und ist nach Misch-Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit der von Kleinfeller und Eckert<sup>13)</sup> erhaltenen Verbindung.

$C_{30}H_{20}O_3$  (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 Gef. C 83.90, 83.88 H 5.05, 4.98

2.4-Dinitrophenylhydrazon der gelben Verbindung: 0.5 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin werden vorsichtig unter schwachem Erwärmen in 2 cm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 25 cm Methanol verdünnt und hierzu eine Lösung von 0.5 g der gelben Verbindung in wenig Methanol/Benzol gegeben. Beim Eindunsten der Lösung werden orange Kristalle erhalten, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Zur Reinigung wird in Methylenchlorid gelöst und mit Methanol versetzt, dabei scheiden sich feine rötliche Stäbchen aus, die bei 253° (Zers.) schmelzen.

$C_{30}H_{24}O_6N_4$  (608.6) Ber. N 9.21 Gef. N 8.93

Einwirkung von warmer konz. Schwefelsäure auf die gelbe Verbindung: Läßt man auf die gelbe Verbindung warme konz. Schwefelsäure nach Kleinfeller<sup>14)</sup> einwirken, so erhält man eine farblose Verbindung, die, aus Acetanhydrid umkristallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 228° liefert. Sie ist identisch mit der bei der Bromeinwirkung auf das dimere Methylenedioxybenzoin erhaltenen farblosen Verbindung vom Schmp. 228°. Sie stellt ein sekundäres Umwandlungsprodukt der gelben Verbindung dar. Mit einem nach Kleinfeller dargestellten, vom Benzil ausgehenden Produkt ergibt sich keine Schmelzpunktdpression.

$C_{30}H_{20}O_3$  (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 Gef. C 83.85 H 5.19

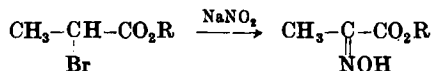
## 7. Wilhelm Treibs und Heinz Reinheckel: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XVI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über $\alpha$ -Oximino- und $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-dicarbonsäureester und ihre Reduktion zu Aminosäuren<sup>2)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 12. Oktober 1955)

Einwirkung von Natriumnitrit auf  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäureester führte zu  $\alpha$ -Oximino- und  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-dicarbonsäureestern, die zu den freien Säuren verseift und mit Zinn und Salzsäure zu  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha,\alpha'$ -Diaminosäuren reduziert wurden.

1893 und 1894 erhielt M. G. Lepercq<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Brom-propionsäureester und Natriumnitrit durch Erhitzen in Alkohol oder Stehenlassen in wäßrig-alkoholischer Lösung den  $\alpha$ -Oximino-propionsäureester, den er als  $\alpha$ -Nitroso-propionsäureester bezeichnete.



Dieselbe Reaktion führte er mit  $\alpha$ -Brom-buttersäureester durch<sup>4)</sup>. Diese wenig beachtete Reaktion, deren stöchiometrischen Ablauf wir zur Zeit untersuchen, erlaubt also, falls sie sich allgemein anwenden läßt, von  $\alpha$ -halogenierten Säurederivaten zu  $\alpha$ -Ketosäurederivaten zu gelangen. Bei Umsetzung der  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäureester mit Natriumnitrit müßten die

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: R. Mayer u. E. Alder, Chem. Ber. 88, 1866 [1955].

<sup>2)</sup> H. Reinheckel, Dissertat. Universität Leipzig 1955.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France (3) 9, 630 [1893]; 11, 295, 297 [1894].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France (3) 11, 883 [1894].

Oxime der bisher wenig bearbeiteten  $\alpha$ -Keto- und  $\alpha,\alpha'$ -Diketo-dicarbonsäure-ester entstehen.

A.  $\alpha$ -Brom-dicarbonsäureester sind am besten über die Halbestere zugänglich, die mit Thionylchlorid in die Halbesterechloride übergeführt, in Gegenwart von etwas Jod bromiert und schließlich verestert werden. Dieses Verfahren benutzten wir zur Darstellung des  $\alpha$ -Brom-korksäure-dimethyl- und -diäthylesters, sowie des  $\alpha$ -Brom-sebacinsäure-dimethylesters<sup>5)</sup>.

Durch wiederholtes sorgfältiges Fraktionieren konnten konstant siedende, analysenreine Fraktionen zwar nur in Ausbeuten von 18–19 % d. Th. erhalten werden, jedoch waren noch weitere Fraktionen – durchschnittlich insgesamt 54 % d. Th. – zur Umsetzung mit Natriumnitrit brauchbar.

Der  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure-dimethylester wurde bereits von H. R. Le Sueur und P. Haas<sup>6)</sup> ohne nähere Charakterisierung erwähnt. Nach Ad. Claus und Th. Steinkauler<sup>7)</sup> ist er fest. Wir stellten den Ester durch Bromieren von Sebacinsäure-dichlorid und Verestern des Reaktionsproduktes dar. Der rohe nicht kristallisierende Ester ging zwar konstant bei 183°/2 Torr über, kristallisierte aber im Kühlschrank nur zur Hälfte. Der flüssige Anteil dürfte die Racem-, der feste die Mesoform sein. Bei der sauren Verseifung beider Ester erhielten wir die gleiche schon öfter<sup>8)</sup> beschriebene  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure. Offenbar tritt hier Umlagerung der Racem- in die Mesoform noch leichter ein als von C. K. Ingold<sup>9)</sup> bei der sauren Verseifung des *racem.*  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-adipinsäureesters und von W. Treibs und H. Fiedler<sup>10)</sup> an der Dichloradipinsäure beobachtet. Ebenso wie Ingold<sup>9)</sup> und andere Autoren<sup>11)</sup> beim Dibromadipinsäureester beschrieben, konnten wir die flüssige Form des Dibromsebacinsäureesters teilweise durch Destillation oder durch Behandeln mit Natriumäthylat in der Kälte in die feste umlagern.

B. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester erhielten wir den kristallisierten  $\alpha$ -Oximino-adipinsäure-diäthylester (40 % d. Th.), der erstmalig von W. Dieckmann<sup>12)</sup> durch Nitrosieren von Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester dargestellt worden ist, wobei wir zu seiner Reinigung die Löslichkeit der  $\alpha$ -Oximinoester in verd. Alkalien benützten. Während die Dieckmannsche Methode präparativ auf die Nitrosierung der 5- und 6-Ring- $\beta$ -ketoester beschränkt ist, weil die  $\beta$ -Ketoester der größeren Ringe nur schwer zugänglich sind, gelingt nach unserem Verfahren die Synthese der Mono- und Di- $\alpha$ -oximinoester aller höheren Dicarbonsäuren.

Die Ausbeuten betrugen für  $\alpha$ -Oximino-adipinsäure-dimethylester 23 %, für  $\alpha$ -Oximino-korksäure-dimethylester 65 %, für  $\alpha$ -Oximino-korksäure-diäthylester 43 % und für  $\alpha$ -Oximino-sebacinsäure-dimethylester 57 % d. Theorie.

<sup>5)</sup> Vergl. Ts. Maruyama u. B. Suzuki, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 7, 379 [1931]; 8, 186 [1932]. <sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 97, 177 [1910].

<sup>7)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2885 [1887].

<sup>8)</sup> H. R. Le Sueur, J. chem. Soc. [London] 91, 1367 [1907]; K. Auwers u. R. Bernhardt, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 2232 [1891].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 119, 961 [1921]. <sup>10)</sup> H. Fiedler, Diplomarb. Leipzig 1954.

<sup>11)</sup> A. W. Bernton, H. R. Ing u. W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. [London] 125, 1500 [1924]. <sup>12)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 579 [1900].

Die Umsetzungen von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-korksäure-diäthylester zu  $\alpha, \alpha'$ -Dioximino-korksäure-diäthylester sowie von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure-dimethylester zu  $\alpha, \alpha'$ -Dioximino-sebacinsäure-dimethylester verlaufen mit 20–30-proz. Ausbeute.

Sowohl flüssiger wie fester Dibromsebacinsäureester gaben etwa gleiche Ausbeuten. Sämtliche Oximinoester wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (DNP) der entsprechenden Ketoester charakterisiert.

Auch Bromphenylessigester ließ sich analog mit Natriumnitrit in 30-proz. Ausbeute in den bereits auf anderem Wege dargestellten<sup>13)</sup>  $\alpha$ -Oximino-phenylessigester überführen.

Durch Verseifung der entsprechenden  $\alpha$ -Oximinoester wurde  $\alpha$ -Oximino-korksäure und  $\alpha$ -Oximino-sebacinsäure erhalten. Die freien Oximino-säuren spalten sehr leicht Wasser und Kohlendioxyd ab und gehen in die Halbnitrile bzw. Dinitrile der nächstniederen Dicarbonsäuren über. So wurde bereits durch viertelstündiges Sieden einer wäßrigen Lösung der  $\alpha$ -Oximino-korksäure das Pimelinsäure-halbnitril erhalten, das mit konz. Salzsäure zur Pimelinsäure verseift wurde, und beim Versuch, rohe  $\alpha, \alpha'$ -Dioximino-korksäure aus warmem Wasser umzukristallisieren, entstand unter starkem Aufschäumen das Adipinsäure-dinitril, aus dem mittels konz. Salzsäure Adipinsäure erhalten wurde.

C. Die Oximinoester wurden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechenden Aminosäuren übergeführt.

Die Isolierung der freien Aminosäuren erfolgte über die schwerlöslichen Kupfersalze. Die  $\alpha$ -Amino-korksäure fiel als Hydrat an, deren Kristallwasser erst durch Erhitzen über Diphosphorpentoxyd auf 170° entfernt werden konnte, während sich  $\alpha$ -Amino-sebacinsäure ohne Kristallwasser aus ihrer wäßrigen Lösung ausschied.

$\alpha, \alpha'$ -Diamino-korksäure und  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-sebacinsäure, die beide schon auf anderem Wege dargestellt sind<sup>14)</sup>, erhielten wir analog durch Reduktion der beiden Dioximinoester und Verseifung, wobei die Diamino-korksäure über ihr schwerlösliches Kupfersalz abgeschieden, die Diaminosebacinsäure aus ihrem Dihydrochlorid durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt wurde.

Die Zersetzungspunkte der  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-korksäure mit 413–416° und der  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-sebacinsäure mit 426° (beide im Röhrchen unter Vakuum eingeschmolzen) lagen wesentlich höher als in der Literatur angegeben.

Sämtliche beschriebenen Aminosäuren gaben positive Ninhydrin-Reaktion.

#### Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -Brom-korksäure-dimethylester: Zu 91 g Korksäure-monomethylesterchlorid, Sdp.<sub>12</sub> 141°, dargestellt aus 91 g Korksäure-monomethylester (180–184°/11 Torr) und 65 g reinem Thionylchlorid, wurden unter Zusatz einiger Jodkristalle 80 g Brom zugetropft. Nach Beendigung der heftigen Bromwasserstoff-Entwicklung wurde das

<sup>13)</sup> W. Wislicenus u. R. Grützner, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1934 [1909]; S. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 519 [1883].

<sup>14)</sup> C. Neuberg, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 45, 92 [1905].

bromierte Halbesterschlorid in 120 ccm siedendes Methanol gegeben. Der reine  $\alpha$ -Brom-korksäure-dimethylester (23 g = 18.5% d. Th.) siedet von 167–169°/11 Torr;  $d_4^{20}$  1.3095,  $n_D^{20}$  1.4667.

$C_{10}H_{17}O_4Br$  (281.1) Ber. Br 28.4 Mol.-Refr. 59.45 Gef. Br 27.88 Mol.-Refr. 59.45

4 weitere Fraktionen (44 g) konnten ebenfalls mit Natriumnitrit umgesetzt werden.

$\alpha$ -Brom-korksäure-diäthylester: Aus 125 g Korksäure-monoäthylester, Sdp.<sub>16</sub> 186–188°, 120 g Thionylchlorid, 107 g Brom und 180 ccm Äthanol wurden analog 28 g  $\alpha$ -Brom-korksäure-diäthylester (17% d. Th.) vom Sdp.<sub>1.5</sub> 150–152° erhalten;  $d_4^{20}$  1.2306,  $n_D^{20}$  1.4603.

$C_{12}H_{21}O_4Br$  (309.2) Ber. Br 25.85 Mol.-Refr. 68.69 Gef. Br 25.40, 26.24 Mol.-Refr. 68.98

Weitere Fraktionen wurden ebenfalls für die Umsetzung mit Natriumnitrit verwandt.

$\alpha$ -Brom-sebacinsäure-dimethylester: Aus 121 g Sebacinsäure-monoäthylester, Sdp.<sub>18</sub> 210–214°, 90 g Thionylchlorid, 68 g Brom, 200 ccm Methanol; zwecks Umesterns der Äthylestergruppe wurde schließlich 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Erhalten wurde 15.2 g reiner flüssiger  $\alpha$ -Brom-sebacinsäure-dimethylester (11.5% d. Th.);  $d_4^{20}$  1.2225,  $n_D^{20}$  1.4638.

$C_{12}H_{21}O_4Br$  (309.2) Ber. Br 25.85 Mol.-Refr. 68.69 Gef. Br 25.17 Mol.-Refr. 69.70

Weitere 4 Fraktionen (58.7 g) wurden mit Natriumnitrit umgesetzt.

$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure-dimethylester: Zu Sebacinsäure-dichlorid aus 75 g Sebacinsäure und 120 g reinem Thionylchlorid wurden ohne Destillieren unter Zusatz von etwas Jod 120 g Brom getropft. Nach etwa 8 Stdn. war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wurde in 250 ccm Methanol gegeben und wie oben weiter verarbeitet. Der rohe Dibrom-sebacinsäure-dimethylester kristallisierte nicht in einer Eis-Kochsalz-Mischung und destillierte konstant bei 164°/0.5 Torr (79 g = 52% d. Th.);  $d_4^{20}$  1.4420,  $n_D^{20}$  1.4901.

$C_{12}H_{20}O_4Br_2$  (388.2) Ber. Br 41.18 Gef. Br 40.75

Bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank, schneller beim Animpfen, setzte Kristallisation ein, die aber nur bis etwa zur Hälfte fortschritt. Insgesamt wurden schließlich 44.4 g fester (31% d. Th.) und 38 g (26% d. Th.) flüssiger Ester erhalten. Der feste Ester kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 53–54°.

$C_{12}H_{20}O_4Br_2$  (388.2) Ber. Br 41.18 Gef. Br 41.81

Der flüssige Ester zeigte die gleiche Mol.-Refr. ( $n_D^{20}$  1.4900) wie das ursprüngliche Gemisch. Nach der Destillation oder der Behandlung mit wenig Natriumäthylat in der Kälte schieden sich beim Animpfen erneut Kristalle aus. Es trat also teilweise Umlagerung ein.

#### $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure

a) Aus dem flüssigen Ester: 5 g Ester wurden mit 25 ccm Eisessig und 8 ccm konz. Salzsäure 30 Min. erhitzt, auf 10 ccm eingeeengt und mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene erstarrte Säure schied sich nach Absaugen und Trocknen aus Natriumhydrogencarbonat-Lösung beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure in schönen farblosen Nadeln ab, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 115–117° schmolzen.

b) Aus dem festen Ester: Aus 3 g Ester wurden nach Verseifen mit 10 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Salzsäure und analoger Aufarbeitung 2 g Säure vom gleichen Schmp. 116–118° erhalten (Misch-Schmp.).

$\alpha$ -Oximino-adipinsäure-diäthylester: Die homogene Mischung der Lösungen von 40 g Natriumnitrit in 110 g Wasser und von 56 g  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester in 230 ccm Alkohol schied nach 12-tägigem Aufbewahren im verschlossenen Kolben bei Zimmertemp. eine geringe Menge NaBr aus. Die Reaktionszeit kann durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß verkürzt werden, doch ist das Reaktionsprodukt dann stärker verunreinigt und gibt geringere Ausbeuten. Nach Abdunsten des Alkohols hatte sich der rohe Oximinoester als gelbes Öl abgeschieden, das nach Ausschütteln des größten Teils des nicht umgesetzten Bromadipinesters mit Petroläther sofort kristallisierte. Besser aber wurde die Lösung des Öls zweimal mit Wasser gewaschen, wobei die Gelbfärbung fast völlig in das Wasser ging. Beim Behandeln mit verd. Kalilauge unter Eiskühlung

ging der Oximinoester mit intensiver Gelbfärbung in die Lauge, die nochmals mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der mit verd. Schwefelsäure unter steter Eiskühlung ausgefallte Ester wurde in Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels verblieben 19 g (41% d. Th.)  $\alpha$ -Oximino-adipinsäure-diäthylester, die im Kühlschrank vollständig erstarrten und sich aus leichtsiedendem Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 50–51° abschieden; leicht lösl. in Alkohol und Äther, lösl. in verd. Laugen, wenig lösl. in kaltem Petroläther.

$C_{10}H_{17}O_5N$  (231.2) Ber. N 6.06 Gef. N 6.31

Das Dinitrophenylhydrazon der  $\alpha$ -Keto-adipinsäure wurde mittels salzsaurer Dinitrophenylhydrazin-Lösung erhalten; es kristallisierte aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen vom Schmp. 199–200° (Zers.), die sich in Laugen und Natriumcarbonat-Lösung mit tiefrotbrauner Farbe lösten und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt wurden.

$C_{12}H_{12}O_8N_4$  (340.2) Ber. C 42.36 H 3.56 N 16.47 Gef. C 42.69 H 3.62 N 16.15

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Dinitrophenylhydrazone unter Erhaltung der Estergruppe aus den Oximinoestern wurden 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Erwärmen in vorher über freier Flamme eingedickter sirupöser Phosphorsäure gelöst und mit absol. Alkohol auf 500 ccm gebracht. 10 ccm der filtrierten Lösung enthielten 0.2 g Dinitrophenylhydrazin.

DNP des  $\alpha$ -Keto-adipinsäure-diäthylesters: Aus der Mischung der alkohol. Lösung des Oximinoesters mit obiger Standardlösung schied sich das DNP im Lauf von 2–3 Tagen aus; aus Alkohol leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 58–59°.

$C_{16}H_{20}O_8N_4$  (396.3) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.79 H 4.93 N 13.72

$\alpha$ -Oximino-adipinsäure-dimethylester: Aus 105 g  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-dimethylester (147–151°/13 Torr) in 615 ccm Alkohol und 84 g Natriumnitrit in 225 g Wasser wurden wie oben nach 12 Tagen 19.5 g (23% d. Th.) des Oximinoesters erhalten, der aus Petroläther vom Sdp. 60–70° in farblosen Nadeln vom Schmp. 44–46° kristallisierte.

$C_8H_{13}O_5N$  (203.2) Ber. N 6.90 Gef. N 7.22

DNP des  $\alpha$ -Keto-adipinsäure-dimethylesters: Gelbe Blättchen vom Schmp. 92–93° (aus Alkohol).

$C_{14}H_{16}O_8N_4$  (368.3) Ber. N 15.21 Gef. N 14.99

$\alpha$ -Oximino-korksäure-dimethylester: Aus 21.5 g  $\alpha$ -Brom-korksäure-dimethylester in 145 ccm Alkohol und 12 g Natriumnitrit in 44 g Wasser; Ausbeute 10.9 g (62% d. Th.). Die Ausbeute aus den unreinen Fraktionen des bromierten Esters (siehe oben) betrug 57–62%. Aus Äther-Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 76–78°.

$C_{10}H_{17}O_5N$  (231.2) Ber. N 6.06 Gef. N 5.89

DNP des  $\alpha$ -Keto-korksäure-dimethylesters: Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 99–100° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{20}O_8N_4$  (396.3) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.69 H 5.09 N 13.89

$\alpha$ -Oximino-korksäure-diäthylester: Aus 27.8 g  $\alpha$ -Brom-korksäure-diäthylester in 115 ccm Alkohol und 14 g Natriumnitrit in 50 g Wasser wurden nach 15 Tagen 10.3 g (43% d. Th.), aus den unreinen Fraktionen 31–38% des Oximinoesters erhalten, die aus Äther/Petroläther in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 81–83° kristallisierten.

$C_{12}H_{21}O_5N$  (259.3) Ber. N 5.41 Gef. N 5.79

DNP des  $\alpha$ -Keto-korksäure-diäthylesters: Gelbe Blättchen vom Schmp. 78 bis 80° (aus verd. Alkohol).

$C_{18}H_{24}O_8N_4$  (424.4) Ber. C 50.92 H 5.70 N 13.20 Gef. C 50.88 H 5.46 N 13.32

$\alpha$ -Oximino-sebacinsäure-dimethylester: Aus 20.2 g  $\alpha$ -Brom-sebacinsäure-dimethylester in 90 ccm Alkohol und 10 g Natriumnitrit in 36 ccm Wasser nach 20 Tagen; Ausb. 9.65 g (57% d. Th.), aus unsauberen Fraktionen 30–53%. Farblose Nadeln (aus Wasser), Schmp. 75–76.5°.

$C_{12}H_{21}O_5N$  (259.3) Ber. N 5.41 Gef. N 5.45

DNP des  $\alpha$ -Keto-sebacinsäure-dimethylesters: Kleine, gelb-braune Nadeln vom Schmp. 86–87° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{24}O_8N_4$  (424.4) Ber. C 50.92 H 5.70 N 13.20 Gef. C 51.63 H 5.75 N 13.48

$\alpha, \alpha'$ -Dioximino-korksäure-diäthylester: Die Mischung der Lösung von 162 g  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-korksäure-diäthylester (180/182°/5 Torr) in 1250 ccm Alkohol und von 150 g Natriumnitrit in 450 ccm Wasser wurde nach 10tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur eingedunstet, wobei sich im Laufe einiger Tage halbfeste Krusten ausschieden. Ihre heiße Lösung in 300 ccm Chloroform wurde vom Natriumbromid abfiltriert und auf 200 ccm eingengt. Beim Abkühlen schied sich der Dioximino-korksäure-diäthylester in mikroskopisch kleinen Nadeln aus (32 g = 27% d. Th.), die nach 3maligem Umkristallisieren aus Chloroform bei 153–155° schmolzen.

$C_{12}H_{20}O_6N_2$  (288.3) Ber. C 49.99 H 6.99 N 9.72 Gef. C 50.41 H 6.92 N 10.15

Bis-DNP des  $\alpha, \alpha'$ -Diketo-korksäure-diäthylesters: Aus Toluol zitronengelbes Pulver vom Schmp. 232–234° (Zers.). In allen organ. Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{24}H_{26}O_{12}N_8$  (618.5) Ber. C 46.70 H 4.24 N 18.13 Gef. C 47.44 H 4.50 N 17.78

$\alpha, \alpha'$ -Dioximino-sebacinsäure-dimethylester

a) Aus 30 g flüssigem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure-dimethylester in 260 ccm Alkohol und 29 g Natriumnitrit in 85 ccm Wasser in 12 Tagen. Ausb. 5.7 g (26% d. Th.). Aus Chloroform mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 154° (bei 150° Erweichen).

$C_{12}H_{20}O_6N_2$  (288.3) Ber. C 49.99 H 6.99 N 9.72 Gef. C 50.48 H 7.11 N 9.61

b) Aus 44.4 g festem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure-dimethylester in 350 ccm Alkohol und 43 g Natriumnitrit in 130 ccm Wasser wurden 6.65 g der gleichen Verbindung (20% d. Th.) erhalten.

Bis-DNP des  $\alpha, \alpha'$ -Diketo-sebacinsäure-dimethylesters: Gelbes Pulver, auch in heißem Alkohol fast unlöslich; es konnte daher nicht völlig schmelzpunktrein erhalten werden.

$C_{24}H_{26}O_{12}N_8$  (618.5) Ber. N 18.13 Gef. N 17.86

$\alpha$ -Oximino-phenyllessigsäure-äthylester: Aus 22 g Bromphenyllessigsäure-äthylester in 130 ccm Alkohol und 18 g Natriumnitrit in 48 ccm Wasser wurden nach 7 Tagen 5.2 g (30% d. Th.) Oximinoester erhalten, der aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 112° kristallisierte.

$C_{10}H_{11}O_3N$  (193.2) Ber. C 62.19 H 5.74 N 7.25 Gef. C 61.93 H 5.50 N 6.93

DNP des Phenylglyoxylsäure-äthylesters: Braune Nadeln vom Schmp. 152 bis 153° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{14}O_6N_4$  (358.3) Ber. C 53.63 H 3.94 N 15.64 Gef. C 53.29 H 3.77 N 15.26

$\alpha$ -Oximino-korksäure: 5 g  $\alpha$ -Oximino-korksäure-dimethylester wurden mit der alkohol. Lösung von 3.8 g Kaliumhydroxyd 1 Tag stehengelassen. Nach Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbad wurde unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dabei schied sich die  $\alpha$ -Oximino-korksäure fast quantitativ kristallin aus. Nach Befreien von etwas Unverseiftem durch Äther und mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig warmem Wasser wurde sie in farblosen, zuckerähnlichen Kristallen vom Schmp. 140° erhalten.

$C_8H_{13}O_3N$  (203.2) Ber. C 47.31 H 6.45 N 6.90 Gef. C 47.15 H 6.48 N 7.10

Nach 15 Min. langem Sieden der wäßr. Lösung und Abkühlen wurde durch Ausäthern die gelbe flüssige  $\omega$ -Cyan-capronsäure erhalten, die durch mehrstündiges Erhitzen mit einigen ccm konz. Salzsäure zur Pimelinsäure, Schmp. 105° (Misch-Schmp.), verseift wurde.

$\alpha$ -Oximino-sebacinsäure: In der gleichen Weise aus ihrem Dimethylester. Aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 129° (Zers.).

$C_{10}H_{17}O_5N$  (231.2) Ber. C 51.94 H 7.41 N 6.06 Gef. C 52.15 H 7.29 N 6.03

Verseifung des  $\alpha, \alpha'$ -Dioximino-korksäure-diäthylesters: Der Ester wurde wie oben verseift. Beim Versuch, die rohe  $\alpha, \alpha'$ -Dioximino-korksäure aus warmem Wasser

umzukristallisieren, löste sie sich nur unter Decarboxylierung. Aus der Lösung wurde durch Ausäthern das gelbe ölige Adipinsäure-dinitril erhalten und durch mehrstdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure zu Adipinsäure vom Schmp. 151° (Misch-Schmp.) verseift.

$\alpha$ -Amino-korksäure: 9 g  $\alpha$ -Oximino-korksäure-dimethylester und 11 g granuliertes Zinn wurden mit 40 ccm Salzsäure (*d* 1.19) und 20 ccm Wasser stehengelassen. Als der Oximinoester gelöst war, begann sich Wasserstoff zu entwickeln. Nach kurzem Erwärmen wurde die Lösung mit 100 ccm Wasser versetzt und vom ungelösten Zinn filtriert. Nach Verdünnen auf 1500 ccm wurde das gelöste Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Als Eindampfrückstand blieb das Aminosäure-hydrochlorid als sirupöse Masse zurück, die in 50 ccm Wasser gelöst und bei 50–60° portionsweise mit Kupfercarbonat versetzt wurde, bis keine Kohlendioxyd-Entwicklung mehr stattfand. Aus der tiefblauen Lösung schied sich das Kupfersalz der  $\alpha$ -Amino-korksäure in hellblauen Kristallen aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 200 ccm heißem Wasser suspendiert. Nach Zersetzen durch Schwefelwasserstoff, mehrstdg. Aufbewahren im geschlossenen Gefäß, Absaugen des Kupfersulfides und Einengen der Lösung auf etwa 20 ccm schied sich die  $\alpha$ -Amino-korksäure als Hydrat aus. Durch mehrmaliges Umlösen aus Wasser wurden farblose Nadeln vom Schmp. 233° (Zers.) erhalten, die in kaltem Wasser und allen organischen Lösungsmitteln wenig löslich, in heißem Wasser löslich waren.

$C_8H_{15}O_4N \cdot H_2O$  (207.2) Ber. C 46.36 H 8.27 N 6.76 Gef. C 46.66 H 8.17 N 6.76

Erst 6stdg. Erhitzen i. Vak. über  $P_2O_5$  bei 170° (siedender Isoamyläther) führte zur Abspaltung des Hydratwassers, wobei die Kristallstruktur erhalten blieb. Die verwitterten leicht gelb verfärbten Nadeln schmolzen bei 234–235° (Zers.).

$C_8H_{15}O_4N$  (189.2) Ber. C 50.80 H 7.99 N 7.41 Gef. C 50.58 H 7.81 N 7.30

$\alpha$ -Amino-sebacinsäure: Analog aus 6.5 g rohem  $\alpha$ -Oximino-sebacinsäure-dimethylester, 11 g Zinn, 40 ccm Salzsäure (*d* 1.19) und 20 ccm Wasser. Ausb. 1.45 g (24% d. Th.). Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 228° (Zers., Sintern bei 221°).

$C_{10}H_{19}O_4N$  (217.3) Ber. C 55.28 H 8.81 N 6.45 Gef. C 55.28 H 8.75 N 6.79

$\alpha,\alpha'$ -Diamino-korksäure: Aus 10 g  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-korksäure-diäthylester, 20 g Zinn, 125 ccm konz. Salzsäure wurde analog  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-korksäure als weißes, sehr wenig in Wasser, leicht in Laugen und Säuren lösl. Pulver vom Zers.-Pkt. 413–416° (unter Aufblähen und vorherigem Sintern bei 320–330°) erhalten.

$\alpha,\alpha'$ -Diamino-sebacinsäure: Die Lösung von 7 g  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-sebacinsäure-dimethylester in 80 ccm Alkohol wurde portionsweise zu 16 g granuliertem Zinn und 70 ccm rauchender Salzsäure gegeben; die Reduktion erfolgte glatt innerhalb von 2 Stunden. Nach der Entzinnung auf die übliche Art schied sich beim Eindampfen das Dihydrochlorid der  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-sebacinsäure in schönen Nadeln aus, die bei 232–236° schmolzen.

In die Lösung des Dihydrochlorids in 150 ccm Wasser wurde in der Hitze solange Silberoxyd eingetragen, wie noch Chloridionen vorhanden waren, das Silberchlorid heiß abgesaugt und nochmals mit 100 ccm heißem Wasser ausgezogen. Beim Einengen der wäBr. Lösung auf dem Wasserbad schied sich die  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-sebacinsäure (1.8 g 32% d. Th.) als farbloses, in kaltem Wasser kaum lösliches, in allen organ. Lösungsmitteln unlösliches, in verd. Laugen und Säuren lösliches Pulver vom Zers.-Pkt. 423–426° (unter Aufblähen: vorher bei etwa 300° Sintern und beginnende Verfärbung) ab.