

HEINZ REINHECKEL

Über halogen- und stickstoffhaltige Derivate aliphatischer Carbonsäuren, II¹⁾

Indirekte Bromierung von Estern Anwendung auf Ester der Adipinsäure

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften,
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Die in der I. Mitteil. an Fettsäureestern beschriebene indirekte Bromierung von Estern wird auf Derivate der Adipinsäure übertragen. Mischungen von Adipinsäure-monomethylester-chlorid mit -dimethylester und von Adipinsäure-dichlorid mit -dimethylester werden praktisch ebenso leicht bromiert wie Halbester-chlorid allein. Die Ausbeute an α -Brom-adipinsäure-dimethylester (Veresterung der Gemische bei Aufarbeitung) ist bei Verwendung von Halbester-chlorid am besten. Die „gemischte“ Bromierung des Diesters mit Buttersäure-chlorid ist trotz schlechterer Ausbeute (im Vergleich zum Halbester-chlorid) infolge ihrer Einfachheit zu empfehlen.

Die Bromierung aliphatischer Carbonsäuren bzw. ihrer Derivate in α -Stellung gehört zu den S_E -Reaktionen und ist abhängig von der CH-Acidität der α -CH₂-Gruppe. Von den gebräuchlichen Carbonsäurederivaten haben die Säurehalogenide die größte CH-Acidität in α -Stellung, sind daher der Bromierung leicht zugänglich. Ester ergeben bei der Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Jod (wenn also Erhaltung der Esterfunktion gewährleistet ist) nur dann geringe Ausbeuten an α -Bromester, wenn ein stetiger HBr-Strom durch die Reaktionsmischung geleitet wird (Säurekatalyse?).

Wenn man ein Mol. Brom auf Dicarbonsäure-dichloride einwirken läßt, treten beide α -ständigen CH₂-Gruppen in Konkurrenz; es entstehen erhebliche Mengen an α,α' -dibromierten Produkten²⁾. Bei Dicarbonsäure-halbester-chloriden sollte das Brom nur in die der Säurechloridfunktion benachbarte α -CH₂-Gruppe eintreten³⁾, während von der Estergruppe eine Blockierung des benachbarten CH₂ zu erwarten war.

In der I. Mitteil.¹⁾ haben wir nun gezeigt, daß bei der Bromierung von Gemischen aus Ester und Säurechlorid ein ständiger Wechsel zwischen der Säurechlorid- und der Ester-Funktion, also eine Art „Umesterung“, stattfindet. Die Bromierung solcher Gemische erfaßt auch den Esteranteil, mit anderen Worten, der Ester wird indirekt bromiert, indem er vorübergehend in Säurechlorid übergeführt wird. So ließen sich Ester nach Zusatz eines beliebigen, zweckmäßig eines niederen, Säurechlorids bromieren, wobei schon etwa 10-proz. Zusätze genügten.

¹⁾ I. Mitteil.: H. REINHECKEL, Chem. Ber. 93, 2222 [1960].

²⁾ a) C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 119, 316 [1921]; b) W. TREIBS und G. LEICHSENRING, Chem. Ber. 84, 54 [1951].

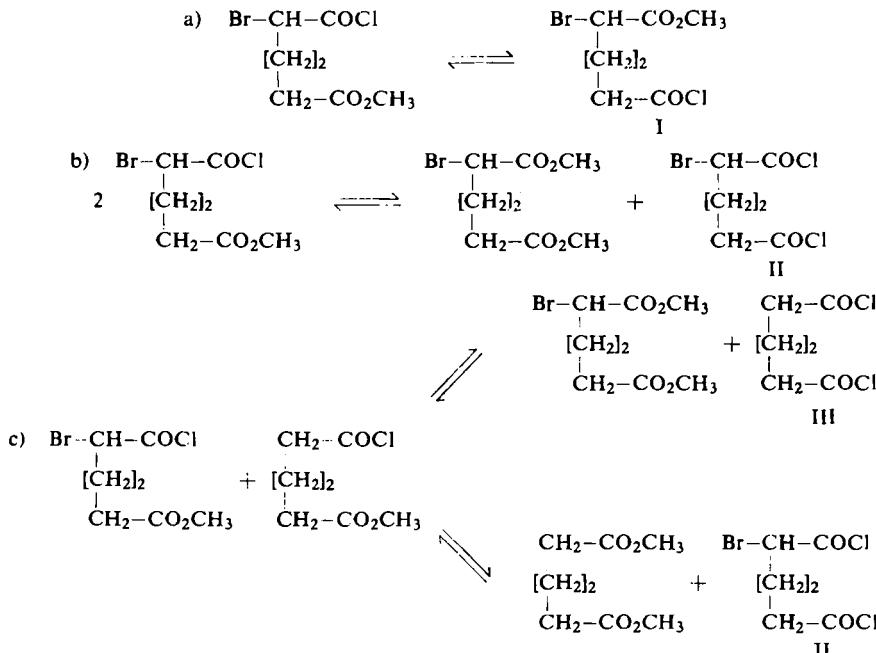
³⁾ a) E. SCHWENK und D. PAPA, J. Amer. chem. Soc. 70, 3626 [1948]; b) W. TREIBS und H. REINHECKEL, Chem. Ber. 89, 51 [1956].

Ein Dicarbonsäure-halbester-chlorid ist nun aber auch nichts anderes als eine Mischung von Säurechlorid und Ester im Verhältnis 1:1. Die indirekte Bromierung von Estern macht bei Dicarbonsäure-halbester-chloriden die Blockierung der Carbonester-Hälfte unwirksam. Das ist der Grund für die bekannte Tatsache, daß die Ausbeuten an α -Brom-dicarbonsäureestern die an α -Brom-fettsäureestern nicht erreichen. Bei sorgfältiger Fraktionierung zeigt sich nach unseren Erfahrungen stets, daß neben dem sauberen Monobromester erhebliche Anteile an unbromiertem Ester sowie Dibromester auftreten. Wie zu erwarten, führt überschüssiges Brom zu steigendem Anteil an Dibromester, wobei die doppelte Brommenge folgerichtig ausschließlich den Dibromester ergibt.

Es erheben sich verschiedene Fragen, z.B. ob es überhaupt notwendig ist, zur Darstellung der α -Brom-dicarbonsäureester die entsprechenden Halbester-chloride als Ausgangsmaterial zu benutzen, ob sich Mischungen von Diester und Dichlorid ebenso eignen oder ob das reine Dichlorid ähnliche Ausbeuten gibt. Wesentlich wird sein, ob die Bromierung oder die „Umesterung“ mit der größeren Geschwindigkeit verläuft. Zur Klärung haben wir am Beispiel der Adipinsäure und ihrer Derivate mehrere Versuchsreihen durchgeführt.

BROMIERUNGEN ZUM MONOBROM-ADIPINSÄURE-DIMETHYLESTER

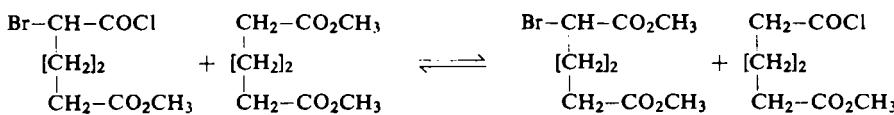
Der Wechsel zwischen Säurechlorid- und Esterfunktion sollte bei der Bromierung von Adipinsäure-monomethylester-chlorid u.a. zu folgenden Möglichkeiten führen:



Die Verbindungen I, II und III ermöglichen die Weiterbromierung und ergeben nach der Veresterung den Dibromester. Es sind übrigens nur einige der möglichen

Beziehungen angeführt, denn es können im Reaktionsgemisch insgesamt zehn verschiedene Verbindungen auftreten (drei Diester, vier Halbesterchloride, drei Dichloride).

Wir haben zunächst Mischungen des Adipinsäure-dimethylesters mit dem Monomethylester-chlorid in den Verhältnissen 1:1, 3:1 und 5:1 zur Bromierung eingesetzt. Neben den oben angeführten Beziehungen würde vor allem die folgende in Betracht kommen und wäre wegen ihrer Richtung zum Monobromester hin erwünscht:



Wenn indirekte Bromierung an den Estergruppierungen stattfindet, wird das zugesetzte Brom mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie beim reinen Halbesterchlorid verbraucht. Das sagt aber noch nichts über die Zusammensetzung des Bromierungsproduktes aus; die beiden Extremfälle wären Bildung von 100% Monobromester oder von je 50% unbromiertem Ester und Dibromester. Ob das Halbester-chlorid durch eine 1:1-Mischung von Dichlorid und Diester ersetzt werden kann, wurde in weiteren Bromierungen untersucht. Die Mischung Dichlorid/Diester im Verhältnis 1:3 entspricht dabei der 1:1-Mischung Halbesterchlorid/Diester usw. Wir haben diese Versuche sowohl mit destilliertem Adipinsäure-dichlorid als auch mit rohem durchgeführt, das durch Reaktion der entsprechenden Menge Säure mit Thionylchlorid vor dem Mischen mit Diester bereitet wurde. Daneben wurde zum Vergleich auch Dichlorid allein eingesetzt (Versuche Nr. 11 und 12 d. Tab. 1).

Sämtliche Bromierungen wurden unter den gleichen, im experimentellen Teil näher aufgeführten Bedingungen durchgeführt. Diese Bedingungen mögen nicht in jedem Fall die optimalen sein, aber sie erlauben einen Vergleich der einzelnen Versuche. Sicher wird die Ausbeute bei größeren Ansätzen infolge geringerer Destillationsverluste besser ausfallen.

Maßgebend für die Ausbeutebestimmung waren die Brechungsindizes der Fraktionen. Nach mehrfacher Fraktionierung wurden nur Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4636 und 1.4680 als Monobrom-dimethylester gewertet (theor. Wert 1.4656).

Tab. 1. Bromierung verschiedener Adipinsäurederivate zum α -Brom-adipinsäure-dimethylester

Versuch Nr.	entspr. Nr.	Eingesetzte Derivate in mMol	Mol.-Ver- hältnis	Ausbeute in % d. Th.
1		Halbester-chlorid	—	42
2		250 Halbester-chlorid + 250 Diester	1:1	37
3		125 Halbester-chlorid + 375 Diester	1:3	34
4		83 Halbester-chlorid + 417 Diester	1:5	25
5	1	250 dest. Dichlorid + 250 Diester	1:1	24
6	2	125 dest. Dichlorid + 375 Diester	1:3	24
7	3	63 dest. Dichlorid + 437 Diester	1:7	24
8	1, 5	250 rohes Dichlorid + 250 Diester	1:1	18
9	2, 6	125 rohes Dichlorid + 375 Diester	1:3	14
10	3, 7	63 rohes Dichlorid + 437 Diester	1:7	19
11		500 rohes Dichlorid	—	23
12		500 dest. Dichlorid	—	30

In allen Versuchen der Tab. 1 hat eine indirekte Bromierung von Estern stattgefunden; allerdings kann eine Mischung aus Diester und Dichlorid nicht vollwertig

das Halbester-chlorid ersetzen. Die beste Ausbeute an α -Brom-adipinsäure-dimethylester gibt das reine Halbester-chlorid (Nr. 1, Tab. 1), seine Mischungen mit Diester geben noch vergleichbare Werte. Mischungen Diester und Dichlorid empfehlen sich nicht, während der Einsatz des Dichlorids allein wegen seiner im Vergleich zum Halbester-chlorid einfachen Darstellung zu erwägen wäre. Verwendung des destillierten Dichlorids bringt im Vergleich zum rohen allgemein eine Erhöhung der Ausbeute, die aber dadurch kompensiert erscheint, daß bei der Destillation von Dichlorid stets 20–30% als Harz verloren gehen.

Aus diesen Befunden muß geschlossen werden, daß die Bromierung schneller als die „Umesterung“ verläuft. Während an Diester reiche Ansätze (Gemische mit Halbester-chlorid) ebenso wie reines Dichlorid einem „statistischen“ Mittelwert zustreben, sind in allen Ansätzen, die Dichlorid neben Diester enthalten, infolge anfänglicher Dibromierung des Dichlorids über diesen Mittelwert hinausgehende Anteile an Dibromester zu erwarten.

Bei reinem Halbester-chlorid ist deshalb eine möglichst schnelle Bromierung zu empfehlen. Tatsächlich bringen Bromierungszeiten von 1–2 Stdn. höhere Ausbeuten (vgl. auch E. SCHWENK und D. PAPA^{3a)}). Eine Nachbromierung von Vorläufen ist lohnend (Tab. 5, S. 2555).

„GEMISCHTE“ BROMIERUNGEN

Bromierung des Adipinsäure-dimethylesters nach Zusatz eines *fremden* Säurechlorids, z.B. des in der I. Mitteil. benutzten Butyrylchlorids, sollte eine dem eben erwähnten „Mittelwert“ angenäherte Ausbeute bringen, da — ebenso wie beim Einsatz von Dichlorid — zu Beginn sämtliche α -Stellungen gleichberechtigt sind.

Diese Möglichkeit, die Adipinsäure nur als Diester einzusetzen, erscheint erwähnenswert, weil sich viele Dicarbonsäuren am besten als Diester gewinnen lassen. Um annehmbare Ausbeute an Halbester zu erreichen, wird die partielle Verseifung von Diestern zu den Halbestern meist in mehreren Stufen vorgenommen⁴⁾. Ähnliches gilt für die Halbesterdarstellung durch partielle Veresterung oder durch „Proportionieren“ von Diester mit Säure⁵⁾.

Tab. 2. „Gemischte“ Bromierungen von Adipinsäure-dimethylester und Butyrylchlorid zu α -Brom-adipinsäure-dimethylester

Versuch Nr.	Eingesetzte Derivate in mMol	Mol.-Verhältnis	Brom mMol	Ausbeute in % d. Th.
15	500 Diester + 500 Butyrylchlorid	1:1	1060	30
16	500 Diester + 167 Butyrylchlorid	3:1	670	26
17	500 Diester + 100 Butyrylchlorid	5:1	660	25

Die im Vergleich zur Bromierung des reinen Halbester-chlorids geringeren Ausbeuten (Tab. 2) werden schon durch den Zeitgewinn (Verzicht auf die Halbesterdarstellung) kompensiert. Angesichts der unvollständigen Umwandlung des Diesters in den Halbester empfehlen wir, zur Darstellung von Bromestern solcher Dicarbonsäuren, die vorteilhaft als Diester gewonnen werden, die „gemischte“ Bromierung anzuwenden.

⁴⁾ K. ZIEGLER und W. HECHLHAMMER, Liebigs Ann. Chem. **528**, 130 [1937].

⁵⁾ E. FOURNEAU und S. SABETAY, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 861 [1928].

BROMIERUNGEN ZUM DIBROM-ADIPINSÄURE-DIMETHYLESTER

Überschüssiges Brom führt in allen oben erwähnten Fällen glatt zum Dibromester. Da dieser das Endprodukt der Bromierung unter diesen Bedingungen darstellt, greift überschüssiges Brom nur die minderbromierten Produkte an und wird bei der späteren Aufarbeitung entfernt. Die Ausbeuten an Dibromester können infolgedessen mit denen bei der Darstellung von α -Brom-fettsäureestern konkurrieren. Wir haben die üblichen Mischungen von Halbester-chlorid bzw. Dichlorid und Diester sowie zum Vergleich Halbester-chlorid und Dichlorid allein zum Dibromester bromiert. Der Vollständigkeit halber haben wir auch den reinen Monobromester nach Zusatz von Halbester-chlorid bzw. Dichlorid zum Dibromester bromiert (Tab. 3).

Als Ausbeute zählt die Summe von umkristallisiertem festem Dibromester und destilliertem flüssigem Isomerem (mit $n_D^{20} > 1.5015$).

Tab. 3. Bromierungen von Adipinsäurederivaten mit überschüss. Brom zu α,α' -Dibrom-adipinsäure-dimethylester

Versuch Nr.	Eingesetzte Derivate in mMol	Mol.-Ver- hältnis	Ausbeuten in % d. Th. fest flüss. gesamt
18	500 Halbester-chlorid	—	24 37 61
19	250 Halbester-chlorid + 250 Diester	1:1	22 37 59
20	125 Halbester-chlorid + 375 Diester	1:3	26 35 61
21	500 rohes Dichlorid	—	30 51 81
22	250 rohes Dichlorid + 250 Diester	1:1	25 42 67
23	125 rohes Dichlorid + 375 Diester	1:3	22 31 53
24	63 rohes Dichlorid + 437 Diester	1:7	29 17 46
25	250 Halbester-chlorid + 250 Monobromester	1:1	22 52 74
26	125 Halbester-chlorid + 375 Monobromester	1:3	21 50 71
27	125 rohes Dichlorid + 375 Monobromester	1:3	25 44 69
28	63 rohes Dichlorid + 437 Monobromester	1:7	25 50 75

Auch die Vor- bzw. Nachläufe der Monobromester-Darstellung oder Vorläufe der Dibromester-Darstellung können zum Dibromester nachbromiert werden. Tab. 6 im Versuchsteil beschreibt 2 Beispiele.

Tab. 4. „Gemischte“ Bromierungen von Adipinsäurederivaten und Butyrylchlorid zu α,α' -Dibrom-adipinsäure-dimethylester

Versuch Nr.	Eingesetzte Derivate in mMol	Mol.-Ver- hältnis	Ausbeuten in % d. Th. fest flüss. gesamt
31	500 Diester \div 500 Butyrylchlorid	1:1	18 45 63
32	500 Diester + 167 Butyrylchlorid	3:1	23 39 62
33	500 Monobromester + 500 Butyrylchlorid	1:1	20 60 80
34	500 Monobromester + 167 Butyrylchlorid	3:1	20 59 79

Wenn Diester oder Monobromester als Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen, scheint uns die „gemischte“ Bromierung das gegebene Verfahren zur Darstellung des Dibromesters zu sein (Tab. 4). Wir benutzten aus früher erwähnten Gründen Butyrylchlorid als Hilfs-Säurechlorid, möchten aber darauf hinweisen, daß das leichter zugängliche Acetylchlorid ebenso zu verwenden ist.

Bei etwas länger geführter Bromierung hätte sich die Ausbeute in den Versuchen 31 und 32 erhöht, da noch Vorläufe anfielen.

Herrn Prof. Dr. H. BERTSCH danke ich für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse. Mein Dank gilt außerdem Frau R. GENSKE für ihre fleißige präparative Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsverbindungen

Adipinsäure-dimethylester (174.2): Sdp.₁₀ 110–111°, n_D^{20} 1.4290, Ausb. 80% d. Th., aus der Säure.

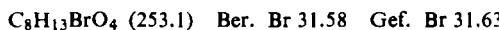
Adipinsäure-monomethylester (160.2): Sdp.₁₀ 160–162°, n_D^{20} 1.4412, Ausb. 60–70% d. Th., aus Diester und Säure durch Proportionierung⁵⁾ in 3–4 Ansätzen.

Adipinsäure-monomethylester-chlorid (178.6): Sdp.₉ 108–109°, n_D^{20} 1.4479, Ausb. 94–97% d. Th., aus dem Monomethylester mit SOCl_2 .

Adipinsäure-dichlorid (183.0): Sdp._{11–13} 119–122°, n_D^{20} 1.4718, Ausb. 70–75% d. Th., aus der Säure mit SOCl_2 . Bei jeder Destillation verbleiben 20–30% als dunkles Harz im Rückstand.

Allgemeine Vorschrift zur Bromierung (Versuch Nr. 1)

$\frac{1}{2}$ Mol *Adipinsäure-monomethylester-chlorid* (89 g) wurden nach Zugabe von etwas Jod im Verlaufe von $4\frac{1}{2}$ Stdn. tropfenweise mit 85 g (27 ccm) *Brom* versetzt (0.53 Mol) und noch eine Stde. nacherhitzt, bis keine Bromdämpfe mehr sichtbar waren. Durch Einfließenlassen in 100 cm Methanol wurde das rohe Bromierungsprodukt verestert und noch 1 Stde. im Sieden gehalten. Der Bromester wurde durch Eingießen in Wasser ausgefällt, mit Äther aufgenommen und nacheinander mit Wasser, Hydrogensulfatlösung, Natriumcarbonatlösung und wieder Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Lösung mittels Na_2SO_4 und Verjagen des Äthers wurde die Fraktionierung in folgender Weise vorgenommen: durch mehrfaches Fraktionieren über eine 15-cm-Kolonne wurden zunächst alle Fraktionen mit n_D^{20} zwischen 1.4636 und 1.4680 gesammelt und einer weiteren Rektifikation unterworfen, bei der nochmals kleinere Vor- und Nachläufe mit Brechungssindizes unter bzw. über diesen Werten aufraten. Ausb. 52.5 g (42% d. Th.) *a-Brom-adipinsäure-dimethylester*, Sdp.₉ 141–144°, n_D^{20} 1.4656, d_4^{25} 1.3573 (Lit.^{2b}): Sdp.₁₄ 155–157°, n_D^{20} 1.4639, d_4^{20} 1.4101).



Daneben ergaben sich noch 12.5 g Vorlauf und 13.5 g Nachlauf.

Auch bei den weiteren Versuchen der Tab. I betrug die Bromierungsdauer $4\frac{1}{2}$ Stdn.; bei den esterreichen Ansätzen mußte das Nacherhitzen etwas verlängert werden, bis sich alles Brom umgesetzt hatte. Die für reines Halbester-chlorid oder die an diesem reichen Gemische relativ lange Bromierungsdauer war notwendig, um für alle Ansätze vergleichbare Bedingungen zu haben (die an Ester reichen Ansätze benötigten etwas längere Zeit, andererseits sollte auch das reine Dichlorid infolge der Konkurrenz beider $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen möglichst langsam bromiert werden). Die mehr Ester enthaltenden Ansätze wurden mit entsprechend weniger Methanol verestert.

Nachbromierung von Vorläufen

Die eingesetzten Vorläufe hatten einen Brechungsindex von n_D^{20} 1.4417, entsprechend einem mittleren Mol.-Gewicht von $M = 200$. Es wurde wiederum jeweils $\frac{1}{2}$ Mol an Gemisch Vorlauf/Halbesterchlorid bzw. Vorlauf/Dichlorid bromiert, so daß — wie auch bei den bisher angeführten Versuchen — die theoretische Ausbeute an Bromester $\frac{1}{2}$ Mol beträgt. Ent-

sprechend dem Bromierungsgrad (ca. $\frac{1}{3}$) mußte weniger Brom verwandt werden. Sonst wandten wir die gleichen Bedingungen und die gleiche Aufarbeitung wie vorher an.

Tab. 5. Nachbromierung von Vorläufen mit n_D^{20} 1.4417 aus Bromierungsansätzen der Tab. I

Versuch Nr.	Eingesetzte Derivate in g (Mol)		Mol.- Verhältnis	Brom in g	Ausb. in g (% d. Th.)
13	Vorlauf 75 ($\frac{3}{8}$)	Halbester-chlorid 23 ($\frac{1}{8}$)	3:1	64	49 (39)
14	Adipinsäure 87.5 ($\frac{7}{16}$)	SOCl_2 9 ($\frac{1}{16}$)	24	7:1	60 23 (18)

„Gemischte Bromierungen“ (Tab. 2)

Um auch hier $\frac{1}{2}$ Mol Bromester als theoretische Ausbeute zu erhalten, wurden $\frac{1}{2}$ Mol Diester mit den entsprechenden Mengen Buttersäure-chlorid und den angegebenen Mengen Brom umgesetzt. Der α -Brom-buttersäure-methylester ließ sich ohne Schwierigkeit über eine Kolonne im Wasserstrahlvakuum abdestillieren (Sdp.₁₀ 53°). Die weitere Fraktionierung wurde wie üblich vorgenommen. Der resultierende α -Brom-adipinsäure-dimethylester war nach gaschromatographischer Analyse frei von Brombuttersäureester.

Bromierungen zum Dibrom-adipinsäure-dimethylester

Der α,α' -Dibrom-adipinsäure-dimethylester ist mehrfach beschrieben^{2b, 6, 7)}. Er kommt in 2 isomeren Formen vor, der festen *meso*-Form vom Schmp. 75° und der flüssigen *racem*-Form, die sich bei der Destillation teilweise, beim Behandeln mit Natriummethylatlösung vollständig in die feste Form umlagert⁷⁾.

$\frac{1}{2}$ Mol Ausgangsmaterial (s. Tab. 3) wurde nach Zusatz von etwas Jod im Verlaufe von 6–10 Stdn. (je nach Gehalt an Ester) tropfenweise mit 184 g Brom (1.15 Mol) versetzt. Bei einigen Versuchen (hauptsächlich den Ansätzen mit Gemischen Halbesterchlorid/Diester) schied sich gegen Ende der Bromierung ein festes Zwischenprodukt aus, das auch bei Wasserbadtemperatur noch nicht geschmolzen war, das aber den völligen Ablauf der Reaktion nicht behinderte und mit Methanol in den Dibromester überging. Nach beendeter HBr-Entwicklung wurde mit 1–6 Molen Methanol verestert (je nach Gehalt an Ester). Der Dibromester wurde durch Eingießen in Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen und wie üblich mit Wasser, Hydrogensulfatlösung, Natriumcarbonatlösung und wieder Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers wurde der rohe Ester zunächst zur Kristallisation gestellt. Das feste Isomere wurde abgesaugt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Es zeigte den bekannten Schmp. von 75°. Die methanol. Mutterlauge wurde eingeeengt, mit dem flüssigen Isomeren vereinigt und destilliert. Sdp.₁₀ 172–175°, n_D^{20} 1.5025.

Hierbei wurden alle Fraktionen mit $n_D^{20} > 1.5015$ als Ausbeute gewertet. Diese Fraktionen kristallisierten zu großen Teilen, da aus der methanol. Mutterlauge noch festes Isomeres in die Destillation genommen wurde und außerdem bei jeder Destillation, wie schon erwähnt, flüssige Form in die feste übergeht⁷⁾. Der Brechungsindex kann daher infolge dieser Kristallisation nicht von jeder Fraktion genau bestimmt werden bzw. nur von der evtl. überstehenden Flüssigkeit. Deshalb ist auch die Ausbeute am destillierten Isomeren höher als am umkristallisierten festen.

6) H. STEPHEN und CH. WEIZMANN, J. chem. Soc. [London] 103, 271 [1913].

7) A. BERNTON, H. ING und W. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 125, 1500 [1924].

Bei den Versuchen 25–28, die von Monobromester ausgehen, kam entsprechend weniger Brom zur Anwendung (anstelle 184 g nur 135 g bzw. 110 g).

Nachbromierung: Hier wurde der Nachlauf der Monobromester-Darstellung zum Dibromester nachbromiert. Dem Brechungsindex n_D^{20} 1.4802 entsprach ein mittleres Mol.-Gewicht $M = 285$ sowie ein Bromierungsgrad von ca. 40% (bez. auf den Schritt Monobromester → Dibromester).

Tab. 6. Nachbromierung des Nachlaufs der Monobromester-Darstellung zum Dibromester

Versuch Nr.	Eingesetzte Derivate in g (Mol)		Mol.- Verhältnis	Brom in g	Ausb. in g	(% d. Th.)
	Vorlauf	Halbester-chlorid		fest	flüss.	gesamt
29	107 (3/8)	23 (1/8)	3:1	94	43	81
30	124.5 (7/16)	Adipinsäure SOCl_2 9 (1/16) 24	7:1	80	37	68
						105 (63)

„Gemischte“ Bromierung (Tab. 4): $\frac{1}{2}$ Mol Diester bzw. Monobromester wurde mit den angegebenen Mengen Butyrylchlorid und Brom umgesetzt. Die Kristallisation des festen Isomeren erfolgte gleich nach dem Abdestillieren des Äthers, also noch in Gegenwart des α -Brom-buttersäure-methylesters. Deshalb ist die Ausbeute am festen Isomeren im Vergleich zur Gesamtausbeute, die ja besonders bei den Versuchen 33 und 34 sehr gut ist, etwas geringer. Die Abtrennung des Brombuttersäureesters aus dem mit der eingeengten Mutterlauge vereinigten flüssigen Isomeren verlief infolge des größeren Unterschiedes in den Siedepunkten noch leichter als beim Monobromester.

RUDOLF LUKEŠ und JIŘÍ HOEMAN

Über das Verhalten der Desbase aus 1.4.4-Trimethyl-piperidin

Aus dem Laboratorium für heterocyclische Verbindungen,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag

(Eingegangen am 25. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Hydrobromid der aus 1.4.4-Trimethyl-piperidin (II) dargestellten Desbase 1-Dimethylamino-3,3-dimethyl-penten-(4) (III) lieferte bei der Bromaddition das 1-Dimethylamino-3,3-dimethyl-4,5-dibrom-pentan-hydrobromid (V) und die daraus freigesetzte Base cyclisierte sich anstatt zu einem Pyrrolidinderivat unerwartet zum 1,1,4,4-Tetramethyl-3-brom-piperidiniumbromid (VII). Weitere Umwandlungsprodukte dieser Stoffe werden beschrieben.

Der Zweck vorliegender Untersuchung war, das 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-pyrrolidin (X), das von dem einen¹⁾ von uns durch Einwirkung von Grignard-Reagenz auf das 1.3.3-Trimethyl-pyrrolidon-(2) erhalten worden war, auf einem anderen Wege

¹⁾ R. LUKEŠ und V. DĚDEK, Chem. Listy 51, 2074 [1957]; Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 398 [1959].