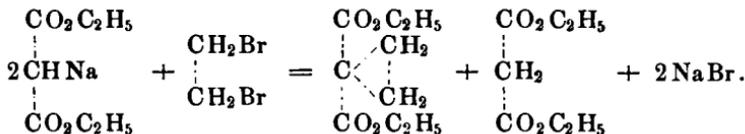


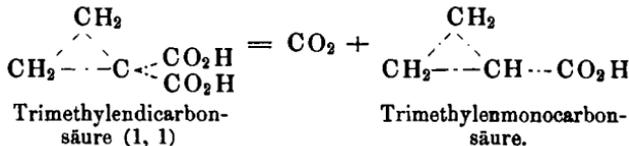
632. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Pentamethylen-dicarbon-säure (1, 2).

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 10. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt¹⁾, dass wenn man die Natrium-
verbindung des Malonsäureäthers mit Aethylenbromid oder Trimethylen-
bromid behandelt, Substanzen entstehen, welche höchst wahrscheinlich
ringförmig geschlossene Kohlenstoffketten enthalten. So entsteht bei
der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther der
Aether der Trimethylen-dicarbon-säure nach der Gleichung:

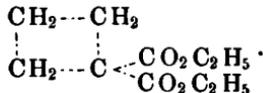


Aus diesem Aether kann man durch Verseifung die entsprechende
Trimethylen-dicarbon-säure erhalten, welche dann durch Erhitzen Kohlen-
säure abspaltet unter Bildung der Trimethylenmonocarbon-säure:

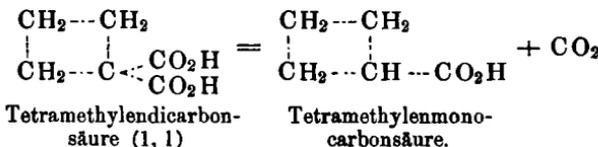


Diese Körper enthalten also eine aus drei Kohlenstoffatomen be-
stehende ringförmig geschlossene Kette — das Trimethylen.

Noch leichter wie das Aethylenbromid reagirt das Trimethylen-
bromid auf Natriummalonsäureäther. Bei dieser Reaction entsteht ein
Derivat eines viergliedrigen Ringes, und zwar der Tetramethylen-
dicarbon-säureäther (1, 1):



Beim Verseifen dieses Aethers erhält man die freie Tetramethylen-
dicarbon-säure, welche wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt in
Kohlensäure und die Tetramethylenmonocarbon-säure zerfällt.

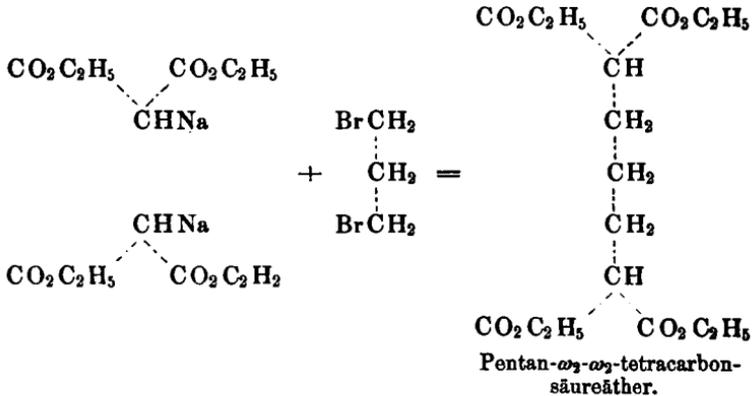


¹⁾ Soc. 1885, 801; diese Berichte XVI, 1787; XVII, 54, 323; XVIII, 1734.

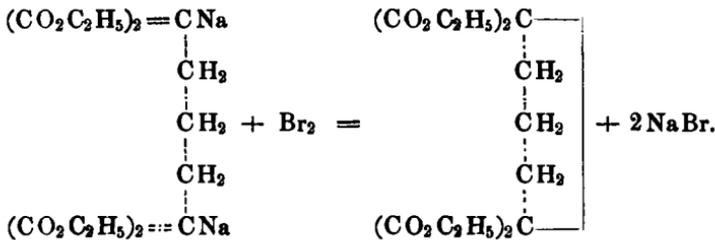
Um nun nach dieser Methode ein Derivat eines fünfgliedrigen Ringes zu bekommen, wäre es nöthig, ein Tetramethyldibromid von der Formel $\text{CH}_2\text{Br}---\text{CH}_2---\text{CH}_2---\text{CH}_2\text{Br}$ ebenfalls auf Natriummalonsäure einwirken zu lassen. Da aber ein solches bisher nicht dargestellt werden konnte, musste von dieser Synthese vorläufig Abstand genommen werden.

Dagegen ist es auf andere Weise gelungen, ein Derivat des Pentamethylens zu erhalten.

Lässt man Trimethylenbromid auf die Natriumverbindung des Malonsäureäthers bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht als Hauptproduct der Reaction neben Tetramethyldicarbonsäureäther der Aether der Pentan- $\omega_2-\omega_2$ -tetracarbonsäure¹⁾ nach der Gleichung:

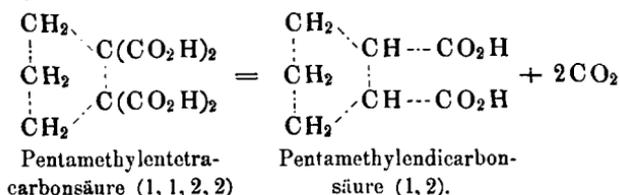


Behandelt man nun die ätherische Lösung dieses Körpers mit Natriumäthylat, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine Dinatriumverbindung aus, welche dann durch Zusammenbringen mit Jod oder Brom glatt in den Aether der Pentamethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) übergeht.



¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer, diese Berichte.

Dieser Aether liefert beim Verseifen die freie Säure, welche dann beim Erhitzen 2 Moleküle Kohlensäure abspaltet unter Bildung der Pentamethylen dicarbonsäure (1, 2):



Darstellung des Pentan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäureäthers.

Um diesen Aether darzustellen, werden 22 g Natrium in etwa 250 g absolutem Alkohol gelöst und dann unter Abkühlung ein Gemisch von 150 g Malonsäureäther und 96 g Trimethylenbromid langsam zugegeben.

Ueberlässt man dieses Gemisch sich selbst, so tritt bald Reaction ein unter so beträchtlicher Erwärmung, dass in kurzer Zeit das Ganze ins Sieden kommt. In etwa 1 Stunde ist das Product vollständig neutral geworden.

Man gibt jetzt Wasser hinzu und schüttelt zwei oder drei Mal mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, welches zunächst in Wasserdampf destillirt wird. Dabei geht Tetramethylen dicarbonsäureäther und unverändertes Trimethylenbromid und Malonsäureäther über, während der Pentantetracarbonsäureäther als dickes, farbloses Oel zurückbleibt.

Dieser wird mittelst Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und dann im Vacuum bei 100 mm fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren bekommt man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 259—262° (100 mm) übergeht.

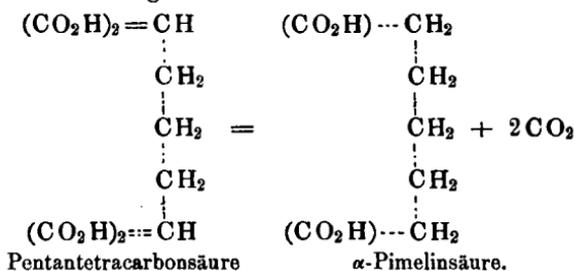
Die Analyse gab folgende Zahlen:

		Berechnet		Gefunden	
für		(C ₂ O ₂ C ₂ H ₅) ₂	(C ₂ O ₂ C ₂ H ₅) ₂	I.	II.
	$\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$				
	C	56.67		56.42	56.62 pCt.
	H	7.78		7.81	7.78 >

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung eines Pentantetracarbonsäureäthers gut überein. Dieser Aether bildet ein sehr dickes, vollständig farbloses Oel, welches bei 0° noch nicht erstarrt.

Verseifung des Pentantetracarbonsäureäthers.
 α -Pimelinsäure.

Kocht man diesen Aether etwa 6 Stunden mit alkoholischem Kali, so wird derselbe vollständig verseift. Zur Isolirung des Productes wird die Masse mit Wasser gemischt und dann fast zur Trockne eingedampft. Den halb festen Rückstand versetzt man mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure und extrahirt das Ganze etwa 20 mal mit ganz reinem Aether. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Aether abdestillirt, wobei eine bräunlich gefärbte, ölige Säure zurückbleibt, welche wahrscheinlich die Pentantetracarbonsäure ist. Diese Säure giebt beim Erhitzen leicht 2 Moleküle Kohlensäure ab unter Bildung der α -Pimelinsäure.



Um die Pimelinsäure zu isoliren, wird die nach dem Erhitzen zurückbleibende stark bräunlich gefärbte Masse mit Wasser gekocht, wobei die Pimelinsäure sich auflöst unter Rücklassung eines harzigen Körpers, welcher durch Filtriren leicht entfernt werden kann.

Die fast farblose Flüssigkeit wird nun mit Aether 5—6 mal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt.

Man erhält so die rohe Pimelinsäure als ein fast farbloses Oel, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden
C	52.50	52.44 pCt.
H	7.50	7.52 »

Diese Pimelinsäure schmilzt bei 100—102° und ist zweifellos mit der Pimelinsäure identisch, welche Baeyer¹⁾ durch Behandeln der Furonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhielt. Dieselbe Säure ist auch von Schorlemmer und Dale²⁾ durch Oxydation von Suberon mit concentrirter Salpetersäure erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte X, 1358.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 147.

Pentamethylendicarbonsäure (1, 2).

Behandelt man die ätherische Lösung des Pentantetracarbonsäureäthers (1 Molekül) mit Natriumäthylat (2 Moleküle), ebenfalls in Aether gelöst, so entsteht zunächst eine klare Lösung, nach und nach aber trübt sich die Flüssigkeit, und in kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei der Dinatriumverbindung des Aethers.

Um diese Natriumverbindung zu isoliren, filtrirt man rasch ab, wäscht den Niederschlag zwei- oder dreimal mit alkoholhaltigem Aether und trocknet über Schwefelsäure im Vacuum. Man erhält so ein weisses Pulver, welches bei der Analyse folgende mit der Formel: $C_{17}H_{26}O_8Na_2$ annähernd übereinstimmende Zahlen gab:

	Berechnet	Gefunden
Na	11.38	11.76 pCt.

Diese Natriumverbindung ist sehr hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser fast klar auf und wird erst auf Zusatz einer Säure vollständig zersetzt unter Abscheidung eines farblosen Oeles.

Die Ueberführung dieser Natriumverbindung in den Pentamethylentetracarbonsäureäther geschieht am besten folgendermaassen. Die in absolutem Aether suspendirte Natriumverbindung wird mit der berechneten Menge Brom langsam und unter Umrührung versetzt. Das Brom verschwindet augenblicklich unter so bedeutender Wärmeentwicklung, dass es nothwendig ist, von Zeit zu Zeit abzukühlen. Nach Beendigung der Einwirkung lässt man etwa eine Stunde stehen, giebt dann Wasser zu und trennt die ätherische Lösung von der wässrigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters.

Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man den rohen Pentamethylentetracarbonsäureäther als farbloses Oel, welches zunächst durch Kochen mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali verseift wird. Zur Isolirung der freien Säure dampft man zunächst das Product fast zur Trockne, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt etwa 20 mal mit ganz reinem, alkoholfreiem Aether. Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und eingedampft, wobei ein gelblich gefärbtes Oel zurückbleibt, welches zweifellos rohe Pentamethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) ist. Diese Säure ist bis jetzt noch nicht analysirt, sondern wurde sofort durch Abspaltung von Kohlensäure in die schön krystallisirende Pentamethylendicarbonsäure übergeführt. Die Säure wird zu diesem Zweck so lange auf 200—220° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung vollständig aufhört.

Die dunkel bräunlich gefärbte Masse wird dann in Wasser gelöst und etwa eine halbe Stunde mit Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren und Eindampfen erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit, welche beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast voll-

ständig erstarrt. Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller und zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Pentamethylen-dicarbonssäure (1, 2) in analysenreinem Zustande.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	53.16	53.14	53.19 pCt.
H	6.33	6.37	6.43 »

Die Pentamethylen-dicarbonssäure (1, 2) krystallisirt aus Wasser in warzenähnlichen Massen, welche bei 159—160° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber erhalten. Es bildet einen in Wasser sehr schwer löslichen, weissen Niederschlag, welcher sehr beständig ist. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH} \cdots \text{COOAg} \\ \\ \text{CH} \cdots \text{COOAg} \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	22.58	22.41	— pCt.
H	2.15	2.17	— »
Ag	58.07	57.74	57.94 »

Anhydrid der Pentamethylen-dicarbonssäure (1, 2).

Die Pentamethylen-dicarbonssäure ist äusserst beständig und kann in kleinen Quantitäten fast ohne Zersetzung destillirt werden. Erhitzt man sie dagegen längere Zeit auf 300°, so spaltet sie Wasser ab und bildet das Anhydrid. Dieses Anhydrid kann nun durch Destillation in Form eines farblosen Oeles erhalten werden, welches beim Stehen vollständig erstarrt.

Zur Reinigung wurden die Krystalle auf einen Thonteller ausgebreitet und dann nach dem Waschen mit kleinen Quantitäten von Aether analysirt mit dem folgenden Resultat:

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH} \cdots \text{CO} \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CO} \end{array} \text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.00	59.83	59.61 pCt.
H	5.71	5.73	5.69 »

Das Anhydrid der Pentamethyldicarbonensäure (1, 2) schmilzt bei etwa 64—67°.

Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol; schwerer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

In der Kälte löst es sich nur langsam in kohlensaurem Natron und verdünntem Ammoniak auf, schneller aber beim Erwärmen.

Mit Resorcin und Schwefelsäure erwärmt, giebt es auf Zusatz von Ammoniak die Fluoresceinreaction in prachtvollster Weise.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt und beabsichtige über die Ergebnisse derselben in dem Journal of the Chemical Society ausführlich zu berichten.

633. R. Nietzki und O. Goll: Ueber Azonaphtalin und seine Derivate.

(Eingegangen am 10. December.)

Vor Kurzem haben wir durch Zersetzung des Diazoazonaphtalins mit siedendem Alkohol einen Körper dargestellt, den wir, seiner Zusammensetzung und Entstehung zufolge, als das dem Azobenzol analoge α -Azonaphtalin¹⁾ betrachteten. Es handelte sich nun darum, die vermuthete Constitution der Substanz durch weitere Thatsachen zu beweisen. Wir haben deshalb zuuächst die Einwirkung reduzierender Agentien auf den Körper und die Umlagerungsproducte der hierbei entstandenen Hydrazoverbindung einem genaueren Studium unterzogen.

Die Darstellung des Azonaphtalins haben wir insofern etwas vereinfacht, als wir die Bildung und Zersetzung des Diazoazokörpers in einer einzigen Operation ausgeführt haben. 1 Theil Amidoazonaphtalin wurde in 100 Theilen Alkohol von 95 pCt. gelöst, alsdann 5 Theile concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, und die noch warme Flüssigkeit mit der berechneten, in möglichst wenig Wasser gelösten Menge von Natriumnitrit allmählich versetzt. Die violette Farbe der Flüssigkeit geht beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung in eine rothgelbe über.

Man kocht schliesslich einige Stunden und fällt das Product mit Wasser aus.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 297.