

Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>		Gefunden			
C	84.74	84.43	84.33	84.8	— pCt.
H	7.34	7.08	7.17	7.73	— »
N	7.91	—	—	—	7.68 »

Aus diesen Zahlen ergibt sich die empirische Zusammensetzung C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> für die vorliegende Substanz, welche demnach aus zwei Molekülen Hydrochinolin und einem Molekül Benzaldehyd durch Wasseraustritt, gemäss der folgenden Gleichung, entstanden ist:



Das Phenyldi-hydrochinolymethan zeigt in vollkommener Weise das Verhalten einer Leukobase. Durch Salzsäure in Alkohol zur Lösung gebracht, geht es durch die verschiedenen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Braunstein und Chloranil, in einen grünen Farbstoff über, welcher sich isoliren lässt.

Es sei noch erwähnt, dass auch die Nitrobenzaldehyde mit Hydrochinolin leicht in der beschriebenen Weise Condensationsproducte geben. Von denselben dürfte das aus Paranitrobenzaldehyd und Hydrochinolin entstehende Paranitrophenyldi-hydrochinolymethan das bemerkenswertheste sein. Es ist auch gelb gefärbt, wird ebenfalls beim Reiben elektrisch, schmilzt bei etwa 177° und geht bei directer Oxydation in einen grünen Farbstoff über; reducirt man jedoch vorher die Nitrogruppe mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure, so resultirt eine Verbindung, welche nun bei der Oxydation einen violetten Farbstoff liefert. Dieser Farbenwechsel entspricht genau den in der Triphenylmethanreihe gemachten Erfahrungen.

Aachen, den 9. Mai 1886.

### 266. W. H. Perkin: Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther.

[Mittheilung III<sup>1)</sup> aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Lässt man auf Natriummalonsäureäther Trimethylenbromid einwirken, so erhält man neben anderen Producten ein bei 223° siedendes Oel von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.

Dieser Körper kann entweder der Allylmalonsäureäther oder der Tetramethylen dicarbonsäureäther (1.1) sein.

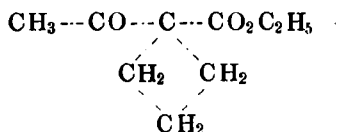
<sup>1)</sup> I. Diese Berichte XVI. 208; II. Diese Berichte XVI, 1787.

Da ich nun (*loc. cit.*) nachgewiesen habe, dass die Allylgruppe in demselben nicht vorkommen kann, so folgt daraus, dass er die letztere Constitution besitzt, weil eine andere Atomgruppierung wenigstens nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse ausgeschlossen zu sein scheint.

Anders steht es mit dem Producte der Einwirkung des Trimethylenbromids auf den Acetessigäther. In diesem Falle sind nicht nur die beiden erwähnten Möglichkeiten, Allylacetessigäther oder Acetyltetramethylencarbonsäureäther denkbar, sondern es könnte auch sein, dass der Ketonsauerstoff des Acetessigäthers mit der Kohlenstoffkette des Trimethylens in Verbindung tritt und so einen dem Furfuran ähnlichen sauerstoffhaltigen Ring erzeugt.

Hierauf würden sich die Gesetze, nach welchen die Einwirkung ähnlicher Bromide auf Malonsäureäther und Acetessigäther verläuft, nicht so einfach gestalten als ich zuerst angenommen habe, indessen scheint der Versuch in der That für die Existenz dieser Mannigfaltigkeiten zu sprechen.

Lässt man auf Natracetessigäther Trimethylenbromid einwirken, so erhält man als Hauptproduct der Reaction ein bei 223° siedendes Oel von der Formel  $C_9H_{14}O_3$ , welchem ich den Namen Acetyltetramethylencarbonsäureäther (1.1) und die Formel



beilegte.

Vor einiger Zeit fand mein Vater, dass die physikalischen Eigenschaften dieses Aethers ganz entschieden gegen die Auffassung desselben als Tetramethylenderivat sprechen.

Der Tetramethylencarbonsäureäther besitzt eine magnetische Rotation von etwa 10.126, während für den Acetyltetramethylencarbonsäureäther die Zahl 10.195 gefunden wurde.<sup>1)</sup>

Die magnetische Rotation des Malonsäureäthers ist 7.410, die des Acetessigäthers 6.501.

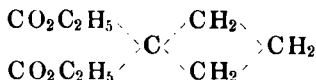
Zieht man von den Zahlen 10.126 und 10.195 die Zahlen 7.410 respective 6.501 ab, so musste man, wenn beide Körper Tetra-

<sup>1)</sup> Diese Messungen wurden mit Präparaten ausgeführt, welche bei der Analyse mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen gaben. Da aber für die Bestimmung der physikalischen Constante Substanzen von ausserordentlicher Reinheit erforderlich sind, so bin ich mit der Bereitung von besonderen Präparaten für diesen Zweck beschäftigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die oben angegebenen Zahlen etwas modificirt werden müssen.

methylenderivate waren, in beiden Fällen den Werth der Gruppe  $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2$  erhalten, welcher eine constante Quantität sein sollte.

Das ist aber nicht der Fall, denn in einem Fall beträgt die Differenz für  $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2 = 2.716$ . in anderen ca. 3.694.

Mein Vater zog daher den Schluss, dass wenn der Tetramethylen-dicarbonensäureäther die Formel



besitzt, dass der sogenannte Acetyltetramethylen-carbonsäureäther ganz anders constituirt sein muss.

Nicht minder auffallend sind die Siedepuncte dieser beiden Aether. Beide sieden nämlich bei etwa  $223^\circ$ . Acetessigäther siedet aber bei  $130^\circ$  und Malonsäureäther bei  $195^\circ$ .

Die Einführung der Gruppe  $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2$  hat in einem Falle eine Temperaturerhöhung von  $223 - 180^\circ = 43^\circ$  im andern Falle von nur  $223 - 198^\circ = 28^\circ$  verursacht. Diese Betrachtungen haben mich veranlasst die Untersuchung des Acetyltetramethylen-carbonsäureäther wieder aufzunehmen. Um zu entscheiden, ob dieser Körper wirklich ein Acetyltetramethylen-carbonsäureäther ist oder nicht, war es nur nöthig die Existenz einer Ketongruppe in demselben nachzuweisen. Ich studirte daher zunächst das Verhalten dieses Aethers gegen Phenylhydrazin.

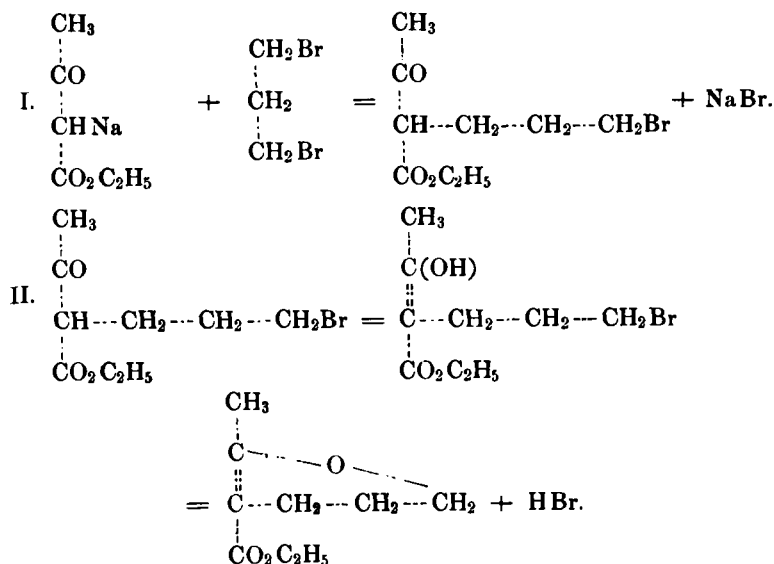
Ein Gemisch von 4 g Acetyltetramethylen-carbonsäureäther und 3 g Phenylhydrazin wurde 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Product, welches ein ziemlich dünnflüssiges braunes Oel war, war ganz klar und frei von Wassertropfen. Es war offenbar keine Reaction eingetreten.

Um sicher zu sein, wurde das Ganze mit Wasserdampf destillirt, wobei eine bedeutende Quantität eines farblosen Oeles überging, welches mit Aether extrahirt wurde.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten 3.4 g eines Oeles, welches beim Verseifen die bei  $119^\circ$  schmelzende sogenannte Acetyltetramethylen-carbonsäure lieferte. Die ganze Menge des Aethers war offenbar unverändert geblieben.

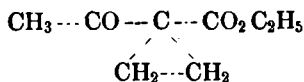
Die Reaction zwischen Natracetessigäther und Trimethylenbromid findet also möglicherweise nach den folgenden Gleichungen statt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Möglichkeit habe ich in einer früheren Abhandlung berücksichtigt (Journ. chem. Soc. XLVII, 844).



Weitere Experimente müssen über diesen Punkt entscheiden. Anders verläuft die Reaction zwischen Aethylenbromid und Natracetessigäther.

Der früher beschriebene<sup>1)</sup> Acetyltrimethylencarbonsäureäther scheint wirklich die Constitution



zu besitzen.

Er verbindet sich z. B. sehr leicht mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt und Bildung eines sehr dicken Oeles, welches bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden ist.

Auch scheinen die physikalischen Eigenschaften des Acetyltrimethylencarbonsäureäthers und Trimethylencarbonsäureäthers darauf zu deuten, dass die beiden Körper analog constituirt sind.

Der Acetyltrimethylencarbonsäureäther siedet bei 195°, der Trimethylencarbonsäureäther bei 210°.

Zieht man jetzt die Siedepunkte des Acetessigäthers (180°) resp. Malonsäureäthers (195°) von diesen Zahlen ab, so erhält man in beiden Fällen die Zahl 15 als Temperaturerhöhung verursacht durch die Einführung der Gruppe  $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2136; vergl. Journ. chem. Soc. XLVII, 829.