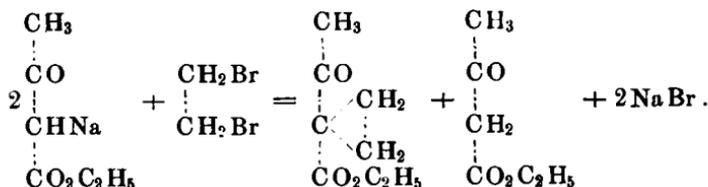


431. W. H. Perkin (jun.) und M. Obrembsky: Ueber den
 α_1 - α_2 -Diacetyladipinsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

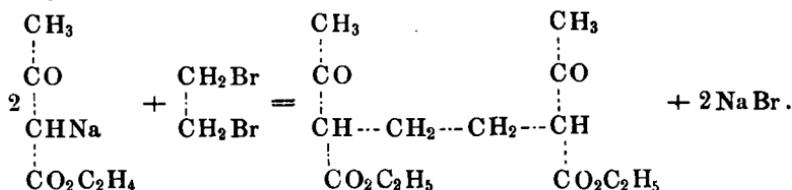
(Eingegangen am 14. Juli.)

Lässt man Aethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so entsteht, wie der Eine¹⁾ von uns schon gezeigt hat, als Hauptproduct der Reaction der Aether der Acetyltrimethylencarbonsäure (1, 1) nach der Gleichung:



Bei dieser Reaction entstehen aber ausser diesem bei 194° siedenden Aether immer beträchtliche Quantitäten von hochsiedenden Oelen, welche früher nur flüchtig untersucht werden konnten.

Da aber das weitere Studium dieser Reaction von Interesse zu sein schien, haben wir die Untersuchung dieser Oele wieder aufgenommen und gefunden, dass dieselben der Hauptsache nach aus einem Körper bestehen, welcher das Product der Einwirkung von 1 Molekül Aethylenbromid auf 2 Moleküle Natracetessigäther ist:



Dieser Aether — welchen wir mit dem Namen α_1 - α_2 -Diacetyladipinsäureäther bezeichnen möchten — ist in seinen Eigenschaften dem Diacetbernsteinsäureäther sehr ähnlich. Mit Phenylhydrazin z. B. giebt er Verbindungen, welche den von Knorr²⁾ beschriebenen, aus dem Diacetbernsteinsäureäther durch die Einwirkung von Phenylhydrazin erhaltenen Diphenylzindiacetbernsteinsäureäther und Dimethyloxychinizin genau entsprechen.

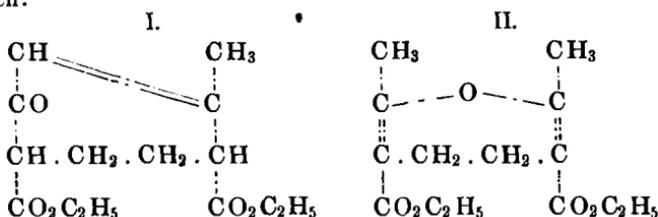
Auch gegen wasserentziehende Mittel zeigen die beiden Aether ein ganz ähnliches Verhalten. Während der Diacetbernsteinsäureäther

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 829; Diese Berichte XVI, 2136.

²⁾ Knorr, Diese Berichte XVII, 205S.

beim blossen Stehen mit concentrirter Schwefelsäure unter Verlust von Wasser quantitativ in den Aether der Carbopyrotritorsäure¹⁾ übergeführt wird, giebt der Diacetyladipinsäureäther bei gleicher Behandlung einen Aether von der Formel $C_{14}H_{20}O_5$, welcher mit dem Carbopyrotritorsäureäther manche Aehnlichkeit besitzt.

Was nun die Constitution dieses Körpers $C_{14}H_{20}O_5$ anbetrifft, so sind, wie bei dem Carbopyrotritorsäureäther, offenbar zwei Formeln möglich:



Im ersten Fall findet, wie Fittig²⁾ bei der Bildung des Carbopyrotritorsäureäthers annimmt, eine mesityloxydähnliche Condensation statt, nach der zweiten Formel ist der Körper als ein inneres Anhydrid aufzufassen und besitzt eine der von Knorr³⁾ für die Carbopyrotritorsäure aufgestellten ähnliche Constitution. Die weitere Untersuchung dieses Aethers hat nun die erste Formel wahrscheinlich gemacht. Behandelt man ihn mit Fünffachchlorphosphor, so wird der Ketonsauerstoff durch Chlor ersetzt und es entsteht ein Körper von der Formel $C_{14}H_{20}Cl_2O_4$. Bei der Annahme der II. Formel ist die Entstehung eines solchen Chlorderivates schwer zu verstehen, obschon hervorgehoben werden muss, dass die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf solche innere Anhydride, wie Formel II, wenig studirt worden ist. Eine weitere Stütze für die Annahme der Formel I ist die Thatsache, dass sowohl der Aether $C_{14}H_{20}O_5$ wie die durch Verseifen desselben erhaltene Säure $C_{10}H_{12}O_5$ sich mit Phenylhydrazin vereinigen.

Eine eingehende Discussion dieser Frage wollen wir bis auf eine ausführliche Publication, welche im Journ. d. Chem. Soc. folgen soll, verschieben und uns damit begnügen, an dieser Stelle die bisher erhaltenen Verbindungen des Diacetyladipinsäureäthers kurz zu beschreiben.

Diacetyladipinsäureäther.

Um diesen Aether darzustellen, wird das rohe Product der Einwirkung von Aethylenbromid (1 Molekül) auf Natracetessigäther (2 Mole-

¹⁾ Knorr, Diese Berichte XVII, 2866.

²⁾ Fittig, Diese Berichte XVIII, 3410.

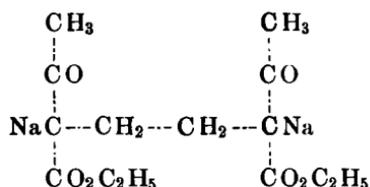
³⁾ Knorr, Diese Berichte XVII, 2864.

küle) so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch Oeltropfen übergehen. Das Destillat enthält neben unverändertem Aethylenbromid und Acetessigäther den Acetyltrimethylencarbonsäureäther, während der rohe Diacetyl adipinsäureäther als bräunlich gefärbtes Oel zurückbleibt. Dieses Rohproduct kann nun durch Ueberführung in die Natriumverbindung leicht gereinigt werden. Giebt man zu der vollständig trocknen Lösung des Oeles (1 Molekül) in Aether Natriumalkoholat (2 Moleküle) hinzu, so fällt sofort eine dicke, gelblich gefärbte Natriumverbindung aus, welche durch Filtriren und Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether von fremden Beimengungen leicht befreit werden kann. Trägt man jetzt diese Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure ein, so wird ein fast farbloses Oel abgeschieden, welches nahezu reiner Diacetyl adipinsäureäther ist. Durch Wiederholung dieser Operation wurde schliesslich ein farbloses Oel erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_6$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	58.74	58.92	58.00	58.22	58.55 pCt.
H	7.69	7.24	7.98	7.87	8.34 »

Diese vier Analysen wurden mit vier verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Der Diacetyl adipinsäureäther bildet ein dickes, schwach riechendes, farbloses Oel, welches bei 0° noch nicht erstarrt. Seine alkoholische Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelroth violette Färbung. Wie schon erwähnt, sind in ihm zwei Wasserstoffatome durch Natrium vertretbar unter Bildung einer Dinatriumverbindung von der Formel



Diese Dinatriumverbindung bildet eine schwach gelblich gefärbte, amorphe Masse, welche im trocknen Zustande ziemlich beständig ist.

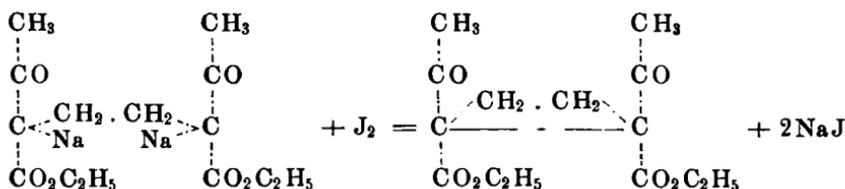
Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{20}Na_2O_6$	Gefunden	
		I.	II.
Na	13.94	13.37	13.23 pCt.

Die Ausbeute des Diacetyl adipinsäureäthers nach der oben beschriebenen Methode beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Acetessigäthers.

Diacetyltetramethylendicarbonsäure (1, 2; 1, 2).

Behandelt man die Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureäthers mit Jod, so erhält man den Aether der Diacetyltetramethylendicarbonsäure nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieses Aethers verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen: Reiner Diacetyladipinsäureäther wird in absolutem Aether gelöst und dann mit der berechneten Menge einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat versetzt. Sobald die Natriumverbindung vollständig ausgeschieden ist, giebt man langsam unter Abkühlung die berechnete Menge Jod hinzu. Zuerst verschwindet die Farbe sofort, später aber langsamer; gewöhnlich wird die ganze Menge Jod nicht verbraucht. Zur Isolirung des Productes giebt man Wasser hinzu, entfärbt mit schwefeliger Säure und trennt die ätherische Lösung von der wässrigen Mutterlauge. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches dann durch Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali sofort in die Säure übergeführt wurde. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das braungefärbte Product mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Das Filtrat, welches immer noch bräunlich gefärbt ist, wird dann mit Schwefelsäure angesäuert und bei etwa 40° tüchtig geschüttelt. Auf diese Weise ballen sich die harzigen Verunreinigungen zusammen, während die Säure in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren und Extrahiren mit Aether erhält man eine nur noch schwach gelblich gefärbte, ätherische Lösung, welche beim Verdunsten die Säure in harten Krusten abscheidet. Behufs Reinigung wurde die Säure in wenig heissem Wasser gelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die reine Säure in perlmutterglänzenden Schuppen ab, welche noch 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
C	45.45	45.54	— pCt.
H	6.06	6.28	— „
H ₂ O	13.63	13.46	13.59 „

Dies wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser, wenn auch sehr langsam, schon im Vacuum über Schwefelsäure, schnell aber bei 80°, wobei sie ihren Glanz einbüßen und matt werden. Die Analyse der aus Aether umkrystallisirten, wasserfreien Säure gab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₆	Gefunden
C	52.63	52.27 pCt.
H	5.26	5.58 »

Diese Diacetyltetramethylendicarbonsäure schmilzt bei 210° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von einem hochsiedenden, unangenehm riechenden Oel, welches wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther und heissem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligoïn, Chloroform und kaltem Wasser.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetyladi- säureäther.

Mischt man gleiche Theile Diacetyladiäthersäureäther mit Phenylhydrazin und erwärmt auf dem Wasserbade, so erstarrt nach kurzer Zeit das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Zieht man dieses Rohproduct mehrmals mit Aether aus, so gehen die Verunreinigungen in Lösung, während ein farbloses Pulver zurückbleibt, welches ein Gemisch zweier Körper ist. Kocht man dieses Pulver mit Methylalkohol aus, so geht ein Theil davon in Lösung. Aus der heissen, methylalkoholischen Lösung krystallisirt beim Abkühlen der Diphenylzindiacetyladiäthersäureäther aus. Dieser Körper schmilzt bei 145°; bei höherer Temperatur wird er wiederum fest, indem er unter Abspaltung von Alkohol in Aethylen-Di-Methyloxychinizin übergeht. Es ist in Säuren leicht, dagegen in Alkalien unlöslich; seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

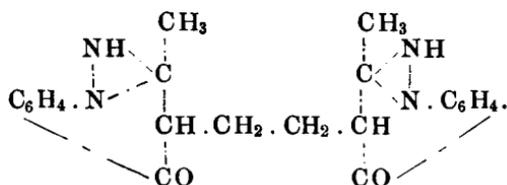
Analyse:

	$ \begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \\ \text{C} \\ \diagup \quad \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Gefunden
Ber. für C ₆ H ₅ · N	CH · CH ₂ · CH ₂ · CH	
	$ \begin{array}{c} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	
C	66.95	66.89 pCt.
H	7.30	7.50 »
N	12.02	12.06 »

Der in Methylalkohol unlösliche Rückstand wurde in wenig heissem Eisessig gelöst und dann bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen schied sich die neue Verbindung in kleinen, farblosen Krystallen aus, welche bei 130° getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$	Gefunden
C	70.58	70.26 pCt.
H	5.88	6.16 »
N	14.97	15.06 »

Dieser Körper ist also Aethylen-Di-Methyloxychinizin von der Formel:



Es schmilzt noch nicht bei 250°, ist in fast allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich, leicht aber in Alkalien und Säuren, besitzt also zugleich saure und basische Eigenschaften.

Eine eingehende Beschreibung dieser beiden Körper wollen wir bis auf die ausführliche Publication verschieben.

Einwirkung von Ammoniak auf Diacetyl adipinsäureäther.

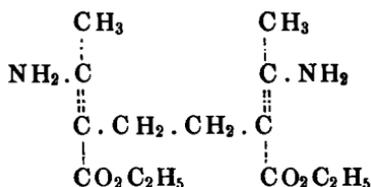
In seiner schönen Untersuchung über den Diacetbernsteinsäureäther hat Knorr¹⁾ gezeigt, dass derselbe mit der grössten Leichtigkeit durch Ammoniak in den Dimethylpyrroldicarbonsäureäther übergeführt werden kann. Es war also zu erwarten, dass der Diacetyl adipinsäureäther unter gleichen Umständen ähnlich constituirte Derivate geben sollte. Allein der Versuch hat gezeigt, dass die Reaction in anderer Weise verläuft.

Behandelt man den rohen Diacetyl adipinsäureäther mit sehr concentrirtem, alkoholischem Ammoniak, so löst er sich darin klar auf. Nach 24 stündigem Stehen füllt sich die Flüssigkeit mit Krystallblättchen, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol vollkommen farblos erhalten werden. Sie wurden einmal aus Benzol umkrystallisirt und mit dem folgenden Resultat analysirt:

	Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O_4$	I.	II.	III.	
C	59.15	59.20	59.09	—	pCt.
H	8.45	8.77	8.60	—	»
N	9.85	—	—	10.09	»

¹⁾ Knorr, Diese Berichte XVIII, 302.

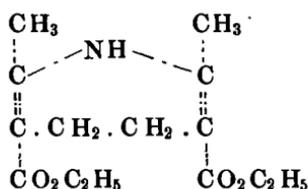
Dieser Körper besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:



und kann als Diamidodiäthylidenadipinsäureäther bezeichnet werden. Er schmilzt bei 177°. Versetzt man die salzsaure Lösung dieses Aethers mit Platinchlorid, so entsteht zunächst kein Niederschlag, beim langen Stehen scheidet sich aber Ammoniumplatinchlorid aus. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Diamidodiäthylidenadipinsäureäther beim Behandeln mit Säuren leicht wieder in Diacetyl adipinsäureäther und Ammoniak zerlegt wird.

Erhitzt man die Diamidoverbindung auf 200°, so tritt eine regelmäßige Ammoniakentwicklung ein unter Braunfärbung der Masse.

Ob bei dieser Reaction die erwünschte Imidverbindung



entsteht, konnte bis jetzt wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden.

Verhalten des Diacetyl adipinsäureäthers bei der Destillation.

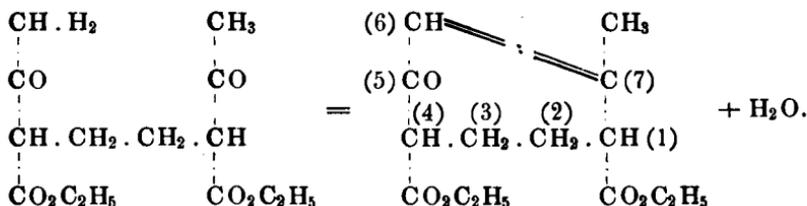
Destillirt man den rohen Diacetyl adipinsäureäther in vacuo (225 mm), so tritt Abspaltung von Wasser ein und es geht ein gelbes Oel über, welches nach mehrmaligem Fractioniren als ein farbloses, bei 230 — 231° (225 mm) siedendes Oel leicht rein erhalten werden kann. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ übereinstimmen.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	62.68	63.15	62.74	62.79	63.03	62.76 pCt.
H	7.47	7.96	7.66	7.97	7.74	7.60 »

Dieser Körper entsteht aus dem Diacetyl adipinsäureäther durch Abspaltung von Wasser:



Wie in der Einleitung erwähnt wurde, tritt die Wasserabspaltung wahrscheinlich nach folgendem Schema ein:



Dieser Aether wäre daher ein Heptamethylenderivat, d. h. ein 7-Methyl-5-keto-6:7-dehydroheptamethylen-1.4-dicarbon säureäther ¹⁾.

Dieser Aether bildet ein farbloses, unangenehm riechendes Oel, welches beim Stehen an der Luft sich nach und nach bräunlich färbt. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung giebt er eine sehr unbeständige Natriumverbindung. Löst man den reinen Diacetyl adipinsäureäther in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ebenfalls der oben beschriebene Aether und zwar sofort in reinem Zustande. Analyse V wurde mit einem nach dieser Methode dargestellten Präparat ausgeführt.

Verseifung des Methylketodehydroheptamethylendicarbon säureäthers.

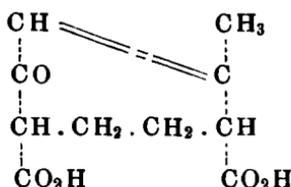
Erwärmt man diesen Aether mit alkoholischem Kali, so tritt unter schwacher Braunfärbung und Ausscheidung von kohlen saurem Kali Verseifung ein. Giebt man nach einiger Zeit Wasser hinzu, so scheidet sich eine beträchtliche Quantität eines bräunlich gefärbten Oeles ab, welches von der Lösung des Kalisalzes durch Aether entfernt werden kann. Säuert man die wässrige Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so erhält man eine kleine Menge eine bräunlich gefärbten Oeles, welches beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht erstarrt. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Product mit Wasser gekocht, in welchem der grösste Theil sich löste unter Zurücklassung eines harzigen Körpers, welcher durch Filtriren entfernt werden konnte.

Das jetzt fast farblose Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches nach einiger Zeit fast vollständig erstarrte. Die Masse wurde dann durch Ausbreiten auf der Thonplatte von öligen Beimengungen befreit und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur verweisen wir auf eine bald zu erscheinende Abhandlung von Prof. Adolf von Baeyer.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	56.60	56.71	56.94 pCt.
H	5.67	6.04	5.39 »

Diese Säure ist also Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäure :



Sie krystallisiert aus heissem Wasser in flachen Tafeln, die bei 189° schmelzen. Beim Erhitzen auf 250° tritt Kohlensäureabspaltung ein und es entsteht eine neue Säure, welche leider wegen Mangel an Material nicht untersucht werden konnte. Giebt man zu der warmen, wässerigen Lösung der Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäure essigsäures Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber, flockiger Niederschlag aus, welches nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bei einer Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

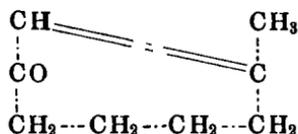
	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄	Gefunden	
N	9.27	9.80 pCt.	

Der Körper, welcher bei 192° schmilzt, ist also Phenylzinnmethylketodehydroheptamethylendicarbonsäure und seine Entstehung ist eine weitere Stütze für die Annahme einer Ketongruppe in der oben beschriebenen Säure.

Zunächst wurde das bei der Verseifung des Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäthers entstandene neutrale Oel untersucht. Bei der Destillation ging fast alles zwischen 160—210° über und nach mehrmaligem Fractioniren bekam man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 188—190° übergang und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Ber. für C ₈ H ₁₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	77.42	77.22	76.91 pCt.
H	9.68	9.90	9.72 »

Dieser Körper ist unzweifelhaft das freie Methylketodehydroheptamethylen:



Es bildet ein farbloses, stark nach Campher riechendes Oel, welches mit Phenylhydrazin leicht reagirt unter Bildung öligler Producte, welche nicht näher untersucht worden sind.

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf den Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäther.

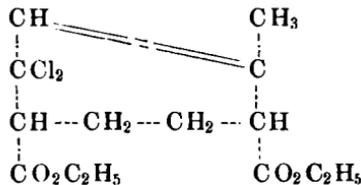
In der Einleitung ist erwähnt worden, dass dieser Aether bei der Behandlung mit Fünffachchlorphosphor ein Dichlorid giebt. Zur Darstellung dieses Chlorides verfährt man folgendermaassen:

Ganz reiner Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäther (1 Molekül) wird in dem dreifachen Volum Chloroform gelöst und dann unter Abkühlung mit einem kleinen Ueberschuss von Fünffachchlorphosphor (1 Molekül) nach und nach versetzt. Sobald das Fünffachchlorphosphor vollständig verschwunden ist, wird das Product in Eiswasser gegossen und stehen gelassen, bis alles Phosphoroxchlorid zersetzt ist. Dann wird das Oel mit reinem Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gut gewaschen und über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Aethers und Entfernung der letzten Spuren von Chloroform in vacuo erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. für $C_{14}H_{20}O_4Cl_2$	Gefunden
C 52.01	52.48 pCt.
H 6.19	6.54 »
Cl 21.98	21.35 »

Dieser Körper besitzt wahrscheinlich die Formel:



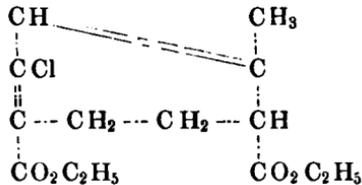
und ist daher 7 Methyl-, 5 Dichlor-, 6, 7 Dehydroheptamethylen-, 1.4 Dicarbonsäureäther.

Er spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Salzsäure ab, weshalb bei der Analyse keine mit der Theorie sehr scharf übereinstimmende analytische Zahlen erhalten werden konnten. Kocht man dieses Dichlorid etwa 12 Stunden lang mit Zinkstaub und Alkohol am Rückflusskühler, so spaltet dasselbe glatt ein Molekül Salzsäure ab, unter Bildung eines Oeles, welches durch Fractioniren in vacuum gereinigt werden kann. Dieser Körper bildet ein farbloses, nach Terpentin riechendes Oel, welches bei 170—175° (50 mm) siedet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{19}ClO_4$	Gefunden
C	58.63	58.90 pCt.
H	6.63	7.02 „
Cl	12.39	12.70 „

Diese Verbindung besitzt wahrscheinlich die Formel:



und ist daher 7 Methyl-, 5 Chlor-, 4, 5, 6, 7 Didehydroheptamethylen-1, 4 Dicarbonsäureäther.

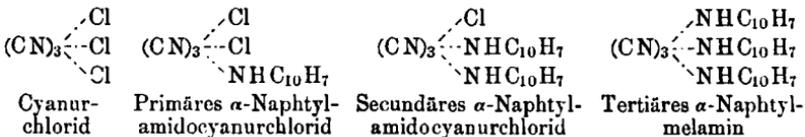
Die eingehende Untersuchung dieser Producte war wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials bisher nicht möglich, indessen hoffen wir in der ausführlichen Publication in dem Journal of the Chemical Society über einige weitere Versuche, die im Gange sind, berichten zu können.

432. Harold H. Fries: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Cyanurchlorids und anderer Cyanurderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXXXXIX.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer der Gesellschaft kürzlich gemachten Mittheilung über die Einwirkung von Cyanurchlorid auf α -Naphtylamin habe ich eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, deren Constitution durch folgende Formeln wiedergegeben wird:



Es ist mir nunmehr gelungen, ähnliche Reihen von Körpern mittelst β -Naphtylamin, Toluylendiamin und Phenylhydrazin darzustellen.