

Mischt man diesen Aether in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat, so entsteht eine Natriumverbindung¹⁾, welche sich in gelben Flocken ausscheidet.

Lässt man nun, unter starker Abkühlung, in die Flüssigkeit die berechnete Menge Brom eintröpfeln, so verschwindet in normaler Weise die Farbe des Broms vollständig, ohne irgend welche Dunkelfärbung der Lösung. Bei der darauffolgenden Untersuchung des Productes konnte indessen keine Spur eines Methylheptamethylentetracarbonsäureäthers entdeckt werden. Das nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Oel enthielt neben sehr viel regenerirtem Isoheptantetracarbonsäureäther eine kleine Quantität eines sehr hochsiedenden Oeles, welches offenbar das Product einer secundären Reaction darstellt.

Wie diese Reaction wirklich verläuft, können wir vor der Hand gar nicht erklären.

Der Vorgang erinnert sehr an die Resultate, welche Kipping²⁾ bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindungen der *m*- und *p*-Xylylendimalonsäureäther erhielt.

Durch diese Versuche mit dem Isoheptantetracarbonsäureäther (über welche in dem »Journal of the Chemical Society« demnächst ausführlich berichtet werden soll) wird die Existenz des siebengliedrigen Kohlenstoffringes unwahrscheinlich gemacht. Wir sind zur Zeit mit weiteren Versuchen beschäftigt und hoffen auf diese Weise, diesen interessanten Punkt bald endgültig entscheiden zu können.

126. H. G. Colman und W. H. Perkin (jun.): Ueber Pentamethylenderivate.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Owens College Manchester.)

(Eingegangen am 1. März.)

In einer früheren Mittheilung über die Pentamethylendicarbonsäure³⁾ hat der Eine von uns eine Methode angegeben, mit deren Hilfe man leicht eine Synthese des fünfgliedrigen Kohlenstoffringes bewerkstelligen kann.

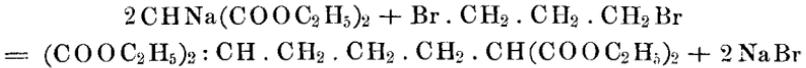
Behandelt man nämlich die Natriumverbindung des Malonsäureäthers mit Trimethylenbromid, so erhält man neben Tetramethylen-

¹⁾ Diese Verbindung konnte wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Aether nicht analysirt werden.

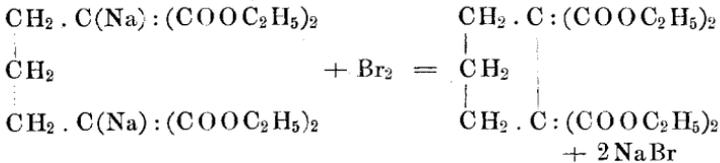
²⁾ Journ. Chem. Soc. LIII, 21.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3246.

dicarbonsäureäther ein hochsiedendes Oel von der Formel $C_{17}H_{28}O_8$, welches das Product der Einwirkung von einem Molekül Trimethylenbromid auf zwei Moleküle Natriummalonsäureäther darstellt:

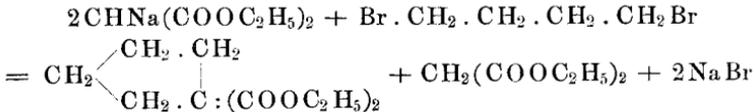


Mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung behandelt, liefert dieser Aether eine Dinatriumverbindung, welche dann durch Zusammenbringen mit Jod oder Brom glatt in den Aether der Pentamethylen-tetracarbonsäure übergeht:



Diese etwas umständliche Methode musste deswegen angewandt werden, weil es damals trotz vieler Versuche nicht möglich war, ein Tetramethylen-dibromid von der Formel $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ auch nur in kleinen Mengen darzustellen.

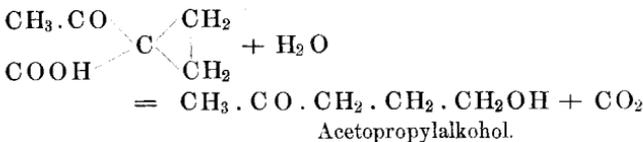
Ein solches Bromid mit Natriummalonsäureäther behandelt, würde ohne Zweifel direct Pentamethylen-derivate geben:



Pentamethylen-dicarbonsäureäther (I. 1).

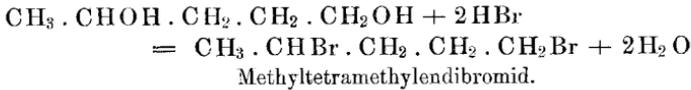
Seitdem haben wir indessen ein ganz ähnlich construirtes Dibromid, das Methyltetramethylen-dibromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, mit Hülfe folgender Reactionen in ansehnlicher Menge darstellen können und gefunden, dass dasselbe, mit Natriummalonsäureäther erhitzt, leicht und in fast quantitativer Ausbeute Methylpentamethylen-derivate liefert.

In einer Abhandlung, welche vor kurzer Zeit¹⁾ in dem Journal of the Chemical Society erschienen ist, haben Freer und Perkin gezeigt, dass die Acetyltrimethylencarbonsäure beim Kochen mit Wasser quantitativ in Kohlensäure und Acetopropylalkohol gespalten wird:

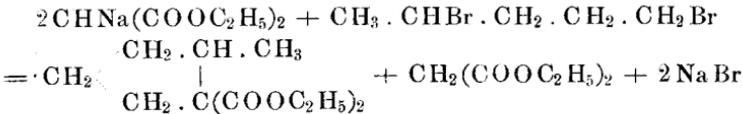


¹⁾ Journ. Chem. Soc. LI, 820.

Reducirt man diesen Ketonalkohol mit Natriumal amalgam, so erhält man leicht das entsprechende Glycol, welches mit Bromwasserstoffsäure behandelt quantitativ in Methyltetramethylen dibromid übergeht:



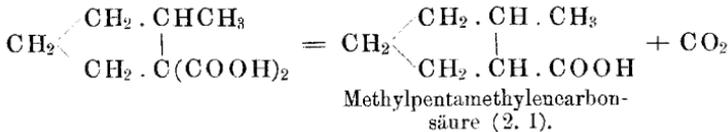
Lässt man nun auf dieses Bromid Natriummalonsäureäther einwirken, so entsteht in glatter Weise der Aethyläther der Methylpentamethylen dicarbonsäure (2. 1. 1):



Methylpentamethylen dicarbonsäureäther (2. 1. 1).

Dieser Aether bildet ein farbloses Oel, welches bei 243 — 244° unzersetzt siedet.

Mit alkoholischem Kali verseift, entsteht die entsprechende Methylpentamethylen dicarbonsäure, welche aus Aether in grossen, glänzenden, bei 173 — 175° unter Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisirt und bei 190° glatt in Kohlensäure und Methylpentamethylen monocarbonsäure zerfällt:



Methylpentamethylen carbonsäure ist eine äusserst unangenehme, stark nach Valeriansäure riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.02054 ($\frac{15^0}{15^0}$), die bei 219 — 219.5° siedet.

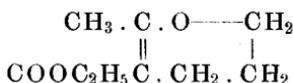
Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, schien es, aus folgenden Gründen, von Interesse, den Acetessigäther auch in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther und Natracetessigäther wurde gezeigt, dass diese sonst so analog reagirenden Verbindungen in diesem Falle sich ganz verschieden verhalten.

Wendet man den Malonsäureäther an, so resultirt ganz einfach der Tetramethylen dicarbonsäureäther, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, lässt man dagegen Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken,

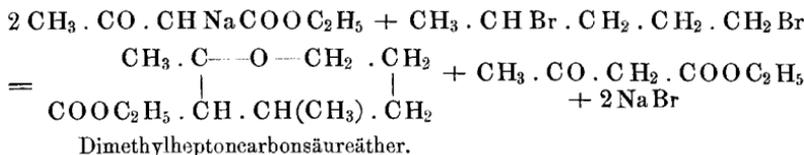
¹⁾ Journ. Chem. Soc. LI, 2 und 702.

so erhält man statt des zu erwartenden Acetyltetramethylencarbonsäureäthers, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, eine ganz eigenthümlich constituirte Substanz von der Formel:



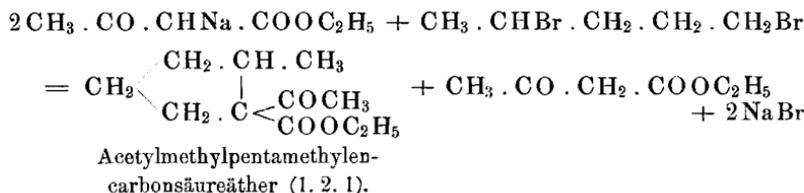
welche mit dem Namen »Methyldehydrohexoncarbonsäureäther« bezeichnet wurde.

Es wäre daher möglich, dass bei der Einwirkung von Methyltetramethylendibromid auf Natracetessigäther kein Pentamethylen-derivat, sondern in diesem Falle auch ein sauerstoffhaltiger Ring gebildet werden würde nach folgender Gleichung:



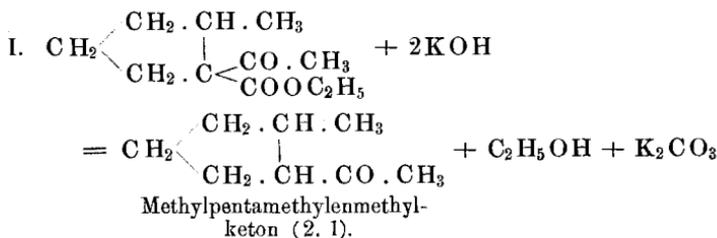
Dies ist indessen nicht der Fall.

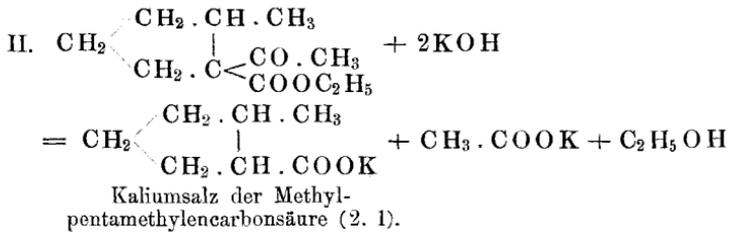
Lässt man Methyltetramethylendibromid auf Natracetessigäther einwirken, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute der bei 237 bis 238° siedende Aether der Acetylmethylpentamethylencarbonsäure (1. 2. 1) nach folgender Gleichung:



Dass dieser Aether wirklich diese Constitution besitzt, beweist das Studium der Spaltungsproducte desselben.

Kocht man nämlich Acetylmethylpentamethylencarbonsäureäther mit alkoholischem Kali, so zerfällt er in Methylpentamethylencarbonsäure (2. 1) und Methylpentamethylenmethylketon (2. 1):





Die auf diese Weise dargestellte Methylpentamethylen-carbonsäure ist in jeder Beziehung mit der aus Malonsäureäther erhaltenen identisch.

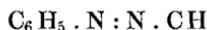
Methylpentamethylenmethylketon ist eine farblose, pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 170—171° siedet.

Die analytischen Zahlen, sowie die genaue Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der oben erwähnten Körper werden wir in einer in dem Journal of the Chemical Society bald erscheinenden Abhandlung ausführlich angeben.

127. August Bernthsen: Zur Beziehung zwischen Hydraziden und Azoverbindungen.

(Eingegangen am 2. März.)

Die interessanten Mittheilungen von Japp und Klingemann¹⁾ über die Identität der »Benzolazopropionsäure« mit dem Hydrazid der Brenztraubensäure und des Benzolazoacetons mit der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, sowie die Identificirung des »Benzolazomalonsäureesters« mit dem Phenylhydrazid des Mesoxalsäureesters durch R. Meyer²⁾ haben gezeigt, dass zwischen den sog. gemischten Azoverbindungen und den Hydraziden gewisser Ketone oder Keton-säuren ein engerer Zusammenhang besteht. Derselbe ist von V. Meyer³⁾ in sehr lichtvoller Weise besprochen worden. Es erscheint darnach unzweifelhaft, dass der Atomcomplex



eine grosse Neigung besitzt, in die isomere Atomgruppierung



überzugehen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3398; 2942; 3284.

²⁾ Diese Berichte XXI, 119.

³⁾ Diese Berichte XXI, 11.