

Piperazin. Zum Vergleich der aus Pyrazin gewonnenen Base mit dem Diäthylendiamin haben wir von beiden Körpern einzelne, bereits bekannte Abkömmlinge dargestellt und vollkommene Uebereinstimmung in deren Eigenschaften beobachtet.

Das Dinitrosoprodukt krystallisirte aus heissem Wasser in ausgezackten Blättern vom Schmelzpunkt 156—158. Die Dibenzoylverbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 191°.

Die schwefelsaure Lösung der Base gab mit Jodkaliumjodwismuth den charakteristischen rothen, aus quadratischen Blättchen bestehenden Niederschlag.

Das Platinsalz fiel aus der heissen wässrigen Lösung in Form vierreihiger Blättchen aus, welche analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 39.28.

Gef. » » 39.71.

Jena, den 14. März 1893.

#### 140. L. Claisen: Einige Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 16. März.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, dass die sogenannten Formylderivate der Säureäther und der Ketone nicht die ihnen bis dahin beigelegte Constitution besitzen, dass sie vielmehr statt des einwerthigen Formylrestes —COH den zweiwerthigen Oxymethylenrest =CH(OH) enthalten und daher richtiger als Oxymethylenverbindungen zu bezeichnen sind. In jeder Hinsicht verhalten sich diese Körper wie hydroxylhaltige Substanzen und unterscheiden sich dadurch aufs Schärfste von den  $\beta$ -Ketonsäureäthern, R.CO CH<sub>2</sub>.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, so dass für die letzteren die von Nef<sup>2)</sup> vertheidigte Formel R.C(OH):CH.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> nun als definitiv widerlegt gelten kann<sup>3)</sup>.

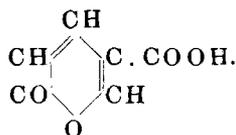
Eine werthvolle Bestätigung für die allgemeine Richtigkeit der erwähnten Auffassung hat neuerdings v. Pechmann<sup>4)</sup> geliefert, indem er zeigte, dass die Cumalinsäure

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wissensch., mathem.-physik. Klasse 20 (1890), 445.

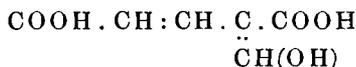
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 52.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1776; vergl. auch v. Pechmann, ibid. 25, 1040.

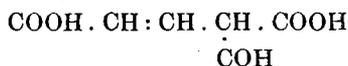
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 273, 164.



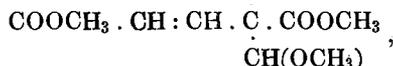
bei Aufspaltung der inneren Lactonbindung Abkömmlinge giebt, welche sich von der Oxymethylen-Glutaconsäure



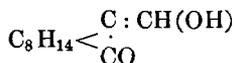
und nicht von der Formyl-Glutaconsäure



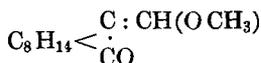
ableiten. So liefert die Cumalinsäure bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure ein Trimethylderivat,



in welchem nicht bloß der Wasserstoff der beiden Carboxylgruppen, sondern auch der des Hydroxyls der Oxymethylengruppe durch Methyl ersetzt ist. v. Pechmann schliesst daraus, dass allgemein die Oxymethylgruppe ebenso wie der Carboxylrest ätherificirbar ist und beweist dies, indem er Oxymethylencampher



durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure in den Methyläther



verwandelt.

Zu letzterem möchte ich nun bemerken, dass die Aetherificirbarkeit der Oxymethylenverbindungen durch Alkohole und Salzsäure auch mir nicht entgangen ist und dass ich sie seit einem halben Jahre in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Roosen eingehend studirt habe und zwar auf folgende Veranlassung hin.

Aus Versuchen meiner Mitarbeiter, der Herren Dr. Zedel und Sinclair, hatte sich ergeben, dass das Benzoat des Oxymethylencamphers,

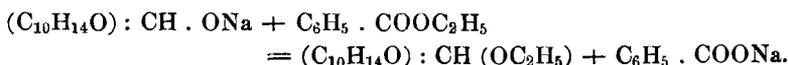


in zwei isomeren Modificationen auftritt. Es war wünschenswerth, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die eine oder die andere Modification gebildet wird und haben wir daher das Benzoat nach den verschiedenen Methoden bereitet, die für die Benzoylirung hydroxylhaltiger Substanzen anwendbar sind: zunächst durch directes Erhitzen von Benzoylchlorid und Oxymethylencampher, dann durch

Schütteln einer alkalischen Lösung des letzteren mit Benzoylchlorid (Schotten-Baumann'sche Reaction), endlich durch successive Behandlung des Oxymethylenamphers mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid. In letzterem Falle erfolgt eine glatte Bildung des Benzoats nur dann, wenn man in absolut-ätherischer Lösung und mit alkoholfreiem Natriumäthylat arbeitet. Bei Darstellung im Kleinen kann man sich zwar auch einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat bedienen, doch muss dabei stark und sorgfältig gekühlt werden. Als letzteres bei einer Operation im grösseren Maassstabe unterlassen wurde, trat bei dem Zufügen des Benzoylchlorids lebhaft spontane Erwärmung ein und statt des Benzoats waren zwei andere Substanzen entstanden: Benzoäther und der Aethyläther des Oxymethylenamphers,

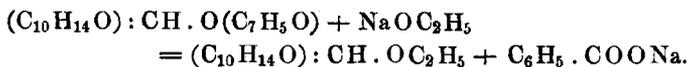


Zur Aufklärung dieses abweichenden Reactionsverlaufs habe ich zahlreiche Versuche anstellen lassen, welche zum Theil schon in der Dissertation des Hrn. Sinclair beschrieben sind und nach dessen Weggang von Hrn. Dr. Roosen weitergeführt wurden. Zunächst war denkbar, dass durch gleichzeitige Einwirkung des Natriumäthylats auf die beiden anderen Reactionskomponenten einerseits Benzoäther und andererseits das Natriumsalz des Oxymethylenamphers entstanden war. Beide konnten sich dann secundär zu benzoësaurem Natrium und dem Aethyläther des Oxymethylenamphers umgesetzt haben:



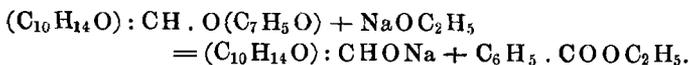
Der Versuch zeigte indessen, dass eine solche Umsetzung in alkoholischer Lösung selbst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° nicht eintritt; auf diese Weise konnte also der Aethyläther nicht entstanden sein.

Zweitens war es möglich, dass für einen Theil die Reaction in normaler Weise verlaufen war unter Bildung von benzoylirtem Oxymethylenampher; auf den letzteren hatte dann das noch vorhandene Natriumäthylat eingewirkt unter Bildung von Natriumbenzoat und dem Aethyläther des Oxymethylenamphers:



Auch diese Ansicht erwies sich, als sie durch den Versuch controllirt wurde, als unrichtig; allerdings wird das Benzoat durch alkoholisches Natriumäthylat leicht und zum grossen Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, aber nicht in der obigen Weise zu

Natriumbenzoat und äthylirtem Oxymethylencampher, sondern zu Aethylbenzoat und dem Natriumsalz des Oxymethylencamphers <sup>1)</sup>:



Somit verblieb zur Erklärung der Entstehung des Aethyläthers des Oxymethylencamphers nur noch die folgende Annahme: die Gesamtmenge des Natriumäthylats hatte lediglich auf das Benzoylchlorid eingewirkt unter Bildung von Benzoäther und Kochsalz; der vorhandene geringe Ueberschuss von Benzoylchlorid — ein solcher war bei allen Versuchen angewandt worden — hatte mit dem Alkohol Salzsäure erzeugt und letztere hatte dann eine einfache Aetherificirung des Oxymethylencamphers mit dem Alkohol bewirkt. Schon früher habe ich mitgetheilt, dass die Alkyläther der Oxymethylenverbindungen durch Alkalien leicht verseifbar sind, dass sie also in dieser Beziehung den Alkyläthern der Carbonsäuren näher stehen als denen der Phenole, welche bekanntlich von Alkalien nicht angegriffen werden. Es war also wohl denkbar, dass der Oxymethylencampher durch Alkohole bei Gegenwart von Mineralsäuren direct ätherificirt werde. Ein Versuch, bei dem die obigen Bedingungen nachgebildet wurden, gab hierfür die erwünschte Bestätigung. Als Oxymethylencampher zunächst in äthylalkoholischer und dann in methylalkoholischer Lösung mit einer kleinen Menge von concentrirter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, konnte in beiden Fällen die Bildung erheblicher Mengen der betreffenden Aether nachgewiesen werden. Reichlicher noch erfolgt sie beim Sättigen der alkoholischen Lösungen mit Salzsäuregas. Der Methyläther,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} \cdot (\text{OCH}_3)$ , den Sinclair schon früher aus dem Chlorid des Oxymethylencamphers,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHCl}$ , durch Umsetzung mit Natriummethylat dargestellt hatte, ist übrigens nicht, wie v. Pechmann angiebt, ölig, sondern fest und schmilzt bei 40°.

Dem Oxymethylencampher analog verhalten sich die anderen nach der Formel  $\cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{R}) : \text{CH}(\text{OH})$  zusammengesetzten Oxymethylenverbindungen. Aus dem einfachen  $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{OH})$  dagegen habe ich auf dem angegebenen Wege keine Aether erhalten können; aus dem Natriumsalz des Oxymethylenacetons z. B. resultirte nach Uebergiessen mit Alkohol und Einleiten von Salzsäure nur das

<sup>1)</sup> In derselben Weise werden, wie Hr. Roosen feststellte, allgemein die Säureäther der Phenole durch alkoholisches Natriumäthylat zersetzt. Phenylbenzoat z. B. giebt mit letzterem nicht benzoësaures Natrium und Phenetol, sondern Aethylbenzoat und Phenolnatrium. Von Beobachtungen in gleicher Richtung ist mir nur eine bekannt, die von Seifert festgestellte Spaltung des Diphenylcarbonats durch Natriumäthylat in Phenolnatrium und Kohlen-säurediäthyläther (Journ. f. prakt. Chem. 31, 476).

schon früher beschriebene Triacetylbenzol. Bezüglich dieser Condensation der Oxymethylenketone zu symmetrisch triacylirten Benzolen möchte ich noch erwähnen, dass dieselbe gemäss einer Beobachtung des Hrn. Dr. Roosen sehr leicht erzielt werden kann, indem man die betreffenden Salze in Eisessiglösung längere Zeit kocht. Auf diese Weise lässt sich aus Oxymethylenacetophenon das symmetrische Tri-

benzoylbenzol, 
$$\begin{array}{l} (1) \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ (3) \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ (5) \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{C}_6\text{H}_3$$
, sehr leicht und mit einer

Ausbeute von 70—80 pCt. der Theorie bereiten. Es ist ein krystallinischer, bei 118—119° schmelzender, äusserst beständiger Körper.

Man hat also zur Zeit drei Methoden, aus dem Oxymethylenampher und verwandten Verbindungen die Alkyläther zu bereiten:

1. durch directe Aetherificirung mit Alkohol und Salzsäure;

2. aus den Natriumsalzen durch Erwärmen mit Alkyljodiden

$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaJ}$ ;

3. aus den Chloriden durch Umsetzung mit Natriumalkylaten

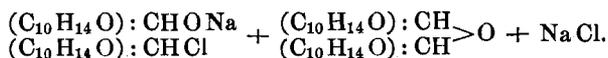
$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHCl} + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$ .

Durch Anwendung von Natriumphenolaten statt der Alkylate lassen sich nach dem letzteren Princip auch die Phenyläther darstellen:

$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHCl} + \text{NaOC}_6\text{H}_5 = (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$ .

Der Phenyläther des Oxymethylenamphers ist eine dickliche, farblose Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 13 mm bei 214° siedet; auch unter gewöhnlichen Druck ist er ohne stärkere Zersetzung destillirbar.

Ebenso leicht wirkt das Chlorid des Oxymethylenamphers auf dessen Natriumsalz ein, und man erhält so nach einem Verfahren, das der Bereitung der gewöhnlichen Säureanhydride vollkommen analog ist, das Anhydrid des Oxymethylenamphers als eine schön krystallisirende, bei 188—189° schmelzende Verbindung. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



Ueber diese Verbindung und zahlreiche andere, welche ich aus dem Oxymethylenampher dargestellt habe und welche für die Charakteristik dieser Gruppe von Körpern von Interesse sind, werde ich demnächst in einer zusammenfassenden Abhandlung ausführlicher berichten. Ich hoffe, dass man mir die Untersuchung dieser von mir entdeckten und auch in ihrer Constitution zuerst klar gestellten Körperklasse noch für einige Zeit überlassen wird.