

Schmelzpunkt bei $105.6 - 106.8^{\circ}$ liegt. Ihr Bromgehalt wurde zu 61.74 pCt. statt 61.54 pCt. gefunden.

Schwieriger als dieses Dibromür ist aus der β -Dimethylacrylsäure das Chloradditionsproduct rein zu gewinnen. In die Schwefelkohlenstofflösung der Säure eingeleitetes Chlorgas ruft nämlich selbst im Dunkeln reichliche Chlorwasserstoffentwicklung hervor.

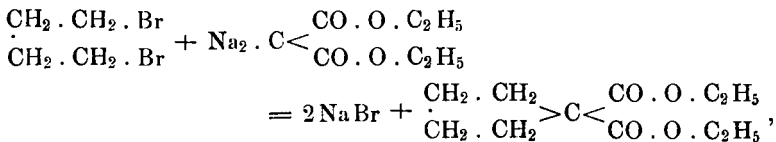
Wird die mit dem Gase vollkommen gesättigte Lösung nach einigem Stehen im trockenen Luftstrome abgedunstet, so hinterbleibt ein nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel, dessen Chlorgehalt stets den für $C_5H_8Cl_2O_2$ berechneten Werth (41.52 pCt.) übersteigt, denn es gaben drei verschiedene Präparate 42.20, 42.63 und 45.56 pCt. Bei vorsichtigem Zusatz von 2 Mol. Aetzkali scheidet sich ebenfalls ein Oel aus, das zwischen $63 - 69^{\circ}$ siedet und wohl im Wesentlichen α -Chlorisobutylen (Siedep. nach Schéschukow¹⁾ $62 - 65^{\circ}$, nach Oeconomides²⁾ $66 - 70^{\circ}$) ist, aber eine chlorreichere Beimengung enthält. Es lieferte nämlich 44.53 statt 39.23 pCt. Chlor. Daneben ist das Salz der einfach gechlorten α -Dimethylacrylsäure in sehr geringer Menge gebildet, welche nur schwer von einer beim Ansäuern mitfallenden schmierigen Substanz getrennt werden kann. Sie krystallisirt in Nadelchen, welche zwischen $80 - 81^{\circ}$ schmelzen und 25.79, anstatt (nach der Formel $C_5H_7ClO_2$) 26.39 pCt. Chlor lieferten.

228. W. Stauss: Neue Synthese der Pentamethencarbonsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Die von C. Gaertner³⁾ im hiesigen Laboratorium aus dem Ketopentamethen durch Addition von Cyanwasserstoff, Ueberführung des Productes in die Oxysäure, $C_5H_8(OH) \cdot CO \cdot OH$, und Reduction derselben mittels Jodwasserstoff dargestellte Pentamethencarbonsäure lässt sich auch aus dem Tetramethenbromür gewinnen, indem man dasselbe auf Dinatriummalonsäureester reagiren lässt, den entstandenen Dicarbonsäureester,



¹⁾ Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., 1, 161.

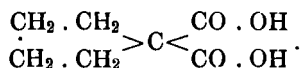
²⁾ Bull. Soc. Chim. 35, 498.

³⁾ Ann. d. Chem. 275, 331.

verseift und aus der daraus frei gemachten Pentamethendicarbonsäure Kohlensäure abspaltet.

Das Tetramethendibromür wurde aus Aethylendicyanür dargestellt, indem letzteres durch Behandlung der siedenden, absolut alkoholischen Lösung mit Natrium in Tetramethendiamin ¹⁾ und dieses nach Demjanow ²⁾ in Tetramethenglycol übergeführt wurde. Letzteres lieferte dann, ebenso wie das nebenbei gebildete Tetramethenoxyd durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Tetramethenbromür. Trotz mancher Versuche, die Nebenprocesse, welche die Ausbeute am Glycol aus dem Diamin in ausserordentlichem Grade beeinträchtigen, möglichst zu vermeiden, erhielt auch ich relativ sehr geringe Ausbeuten, so dass ich schliesslich aus mehreren Kilo Aethylenbromür nur etwa 40 g Tetramethylenbromür in Händen hatte.

Die Einwirkung des letzteren auf Dinatriummalonsäureester geht bei Wasserbadhitze leicht von statten. Der beim Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand giebt beim Zusatze von Wasser ein Oel, den Ester, der durch Erwärmen mit wässrig-alkoholischer Kalilösung leicht verseift wird. Nachdem aller Alkohol durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser entfernt war, wurde die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat ausgefällt, das gut gewaschene Bleisalz in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das stark saure, vom Bleisulfid getrennte Filtrat hinterliess beim Verdunsten die in farblosen glänzenden Prismen krystallisirende, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 176—178° unter Kohlensäureentwicklung schmelzende Pentamethen-1.1-Dicarbonsäure,



Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.31.

Gef. » » 52.79, » 6.32.

Durch Erhitzen auf 180—190° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung wird die zweibasische Säure in die einbasische Pentamethencarbonensäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, umgewandelt,

welche als mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten wird. Dasselbe erstarrte, obgleich es nicht vollkommen rein war, bei etwa -9° krystallinisch (nach Gaertner die reine Säure bei -7°). Zur vollen Identificirung wurden daraus das Calcium- und Silbersalz dargestellt, mit den Gaertner'schen Salzen verglichen und analysirt.

Das pentamethencarbonensaure Calcium, durch Digestion der Säure mit Wasser und kohlensaurem Calcium gewonnen, krystallisirte

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 19, 780.

²⁾ Diese Berichte 25, 912 und Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1892, 346—355.

beim Verdunsten der wässrigen Lösung vollkommen wie das Gaertner'sche Salz in langen, farblosen, strahligen Prismen, welche bei 100° das Krystallwasser verloren und bei der Analyse Werthe lieferten, welche der Formel Gaertner's $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ entsprechen:

Analyse: Ber. Procente: H_2O 25.28, Ca 11.24.
Gef. » » 24.80, » 11.92.

Bei Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Calciumsalzes fiel pentamethensaures Silber, $C_6H_9AgO_2$, als weisser Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen silberglänzenden und ziemlich lichtbeständigen Schüppchen anschoss, die bei der Analyse recht befriedigende Ergebnisse lieferten.

Analyse: Ber. Procente: C 32.58, H 4.07, Ag 48.87.
Gef. » » 32.67, » 4.04, » 49.27.

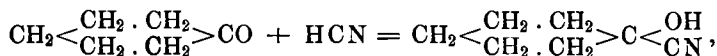
229. Hans Bucherer: Synthese der Hexahydrobenzoesäure.

[Aus dem I. technischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

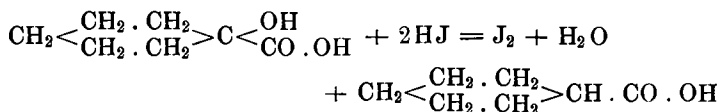
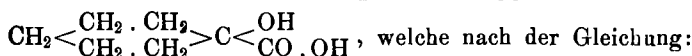
(Eingegangen am 26. April.)

Vor Kurzem hat Karl Gaertner¹⁾ im hiesigen Laboratorium die Pentamethencarbonsäure oder Cyklopentanmethylsäure durch Addition nascirender Blausäure an Ketopentamethen, Verseifen des gebildeten Oxynitriles und Reduction der α -Oxypentamethencarbonsäure mit Jodwasserstoff dargestellt.

In analoger Reactionsfolge ist es mir jetzt gelungen, aus dem Keton der Pimelinsäure, dem Ketoexamethen oder Cyklohexanon die Hexahydrobenzoesäure synthetisch zu gewinnen:



dieses giebt bei der Verseifung die α -Oxypentamethencarbonsäure:



reducirt wird.

Je 10 g Pimelinketon, nach dem Verfahren Mager's²⁾ dargestellt, wurden in 100 g Aether gelöst, auf etwa 10 g gepulvertes

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 333.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 362.