

Es muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass gerade die Bildung eines unbeständigen δ -Lactons bei der Behandlung des Hydrobromids mit Wasser für die $\delta\varepsilon$ -Stellung der Doppelbindung in der ursprünglichen ungesättigten Säure beweisend ist. Bei analoger Behandlung liefert eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure eine beständige β -Oxysäure, eine $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure aber ein beständiges γ -Lacton, während eine $\varepsilon\zeta$ -ungesättigte Säure vermuthlich wieder eine beständige Oxysäure ergeben würde.

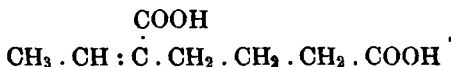
Neben der mit Wasserdampf flüchtigen Säure resultirt aus der trocknen Destillation der ε -Oxy- α -äthyladipinsäure noch eine zweibasische, aus Wasser krystallisirende, nicht flüchtige Säure vom Schmp. 130°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.97.

Gef. „ » 55.65, „ 7.12.

Wir bezeichnen sie als Aethylenadipinsäure und schreiben ihr folgende Constitution zu:



Sie ist aus der ε -Oxy- α -äthyladipinsäure durch Abspaltung von Wasser entstanden.

Basel, August 1897. Universitätslaboratorium.

378. Fr. Fichter und Werner Langguth: Ueber die α -Oxy- α -methyladipinsäure und die $\delta\varepsilon$ -Hexensäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Von zweibasischen Oxysäuren, respective den entsprechenden Lactonsäuren sind schon eine Anzahl verschiedener Typen der trockenen Destillation unterworfen worden. Fittig¹⁾ hat mit seinen Schülern in dieser Hinsicht die γ -Lacton- β -carbonsäuren sehr ausführlich studirt; an seine Untersuchungen lehnen sich an die Arbeiten über δ -Lacton- γ -carbonsäuren²⁾ und über δ -carboxylirte ε -Oxysäuren³⁾.

Bei allen diesen Säuren stehen die Hydroxylgruppe und die mittelständige Carboxylgruppe, die bei der Destillation abgespalten werden, an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, und ausnahmslos nimmt in der als Hauptproduct sich bildenden einbasischen ungesättigten Säure die Doppelbindung den Platz zwischen eben diesen beiden Kohlenstoffatomen ein.

1) Ann. d. Chem. 255, 1. 2) Fichter, diese Berichte 29, 2367.

3) Vergl. vorstehende Abhandlung.

Wie verhält es sich nun aber, wenn die Hydroxylgruppe und die abzuspaltende Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom stehen?

Auch die Beantwortung dieser Frage hat Fittig mit Tümpel ¹⁾ in Angriff genommen mit der Destillation der Methylglutolactonsäure. Die Arbeit ist leider unvollendet geblieben.

Wir haben das Problem zu lösen versucht an einer Säure, die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe am δ -Kohlenstoffatome (von der endständigen Carboxylgruppe an gerechnet) führt, und geben im Folgenden die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

α -Oxy- α -methyladipinsäure.

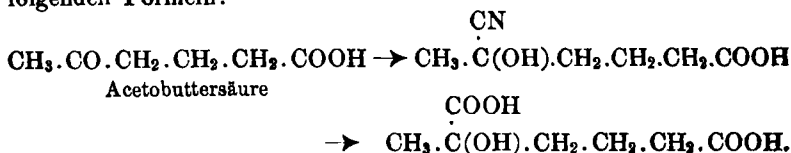
Die von L. Wolff ²⁾ beschriebene Acetobuttersäure wurde mit Cyankalium und Salzsäure behandelt ³⁾, das entstandene Nitril mit Salzsäure verseift und die Lösung hierauf ausgeäthert. Man gewinnt so eine zuerst syrupöse Säure, die aber bald erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther in kleinen Nadeldrusen vom Schmelzpunkt 92° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_5$.

Procente: C 47.72, H 6.82.

Gef. » » 47.90, 47.82, 47.77, » 6.72, 6.78, 6.80.

Die Säure ist somit eine δ -Oxydicarbonsäure, entstanden nach folgenden Formeln:



α -Oxy- α -methyladipinsäure, Hexanol-5-säure-1-methylsäure-5.

Die entsprechende Lactonsäure, die Capro- δ -lacton- δ -carbonsäure, entsteht aus der α -Oxy- α -methyladipinsäure durch längeres Erhitzen auf 100°, ist aber ausserordentlich hygroskopisch und unbeständig.

Die Erdalkalisalze der α -Oxy- α -methyladipinsäure sind sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar, das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Destillation der α -Oxy- α -methyladipinsäure.

Die reine krystallisirte Säure wurde in kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen destillirt. Das Product enthält, neben Spuren eines Lactons, zwei mit Wasserdampf flüchtige, einbasische, ungesättigte Säuren und eine nicht flüchtige, zweibasische, ungesättigte Säure.

Die Trennung der beiden flüchtigen Säuren gelang mit Hilfe ihrer Baryumsalze.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 56.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 130.

³⁾ Block, Kreckeler und Tollens, Ann. d. Chem. 238, 287.

Das eine derselben ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es erwies sich als das Baryumsalz der früher beschriebenen $\gamma\delta$ -Hexensäure¹⁾, die namentlich auch durch die Eigenschaften ihres Cadmiumsalzes leicht identificirt werden konnte.

Das in Alkohol leicht lösliche Baryumsalz konnte nur schwierig gereinigt werden. Ihm liegt eine Säure zu Grunde, die wir als $\delta\epsilon$ -Hexensäure ansprechen. Sie siedet bei 202–204° und erstarrte nicht im Kältegemisch.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_2$.

Procente: C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.80, 63.21, 62.93, » 8.77, 8.74, 8.80.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Baryumsalz: scheidet sich wasserfrei in Form kleiner Krystallblättchen aus. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Calciumsalz: weisse krystallinische Masse, enthält 1 Mol. Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cadmiumsalz: amorphe Ausscheidungen. Wasserfrei.

Silbersalz: gallertartiger Niederschlag.

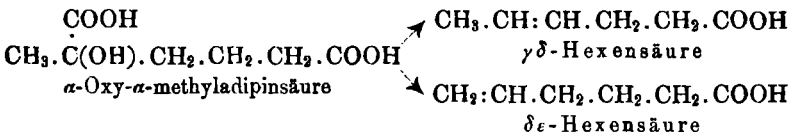
Der Constitutionsnachweis dieser neuen Hexensäure wird durch folgenden Versuch erbracht:

Die neue Hexensäure addirt leicht Bromwasserstoff; das Hydrobromid wurde ohne weiteres mit Wasser gekocht.

Wir erhielten so das von L. Wolff²⁾ dargestellte Capro- δ -lacton, das durch seinen Siedepunkt, seine leichte Ueberführbarkeit in δ -Oxycapronsäure und hauptsächlich durch die merkwürdigen Eigenschaften des δ -oxycapronsäuren Silbers identificirt werden konnte.

Wie schon in der vorstehenden Abhandlung betont wurde, kann nur eine $\delta\epsilon$ -ungesättigte Säure bei dieser Reaction — Anlagerung von Bromwasserstoff und Ersatz des Broms durch Hydroxyl — ein δ -Lacton liefern; die Entstehung des Capro- δ -lactons ist also ein sicherer Beweis für die Constitution der neuen Hexensäure als $\delta\epsilon$ -Hexensäure.

Nach diesen Resultaten muss die Zersetzung der α -Oxy- α -methyladipinsäure bei der trocknen Destillation folgendermaassen formulirt werden:



Die beiden Hexensäuren entstehen in ungefähr gleicher Menge nebeneinander.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2367.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 135.

Neben diesen bildet sich, wie oben erwähnt, noch eine zweibasische ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 153°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.04, 53.35, » 6.50, 6.34.

Wir haben auch die Salze dieser Säure untersucht. Ueber ihre Constitution jedoch können wir noch nichts angeben.

Basel, August 1897. Universitätslaboratorium.

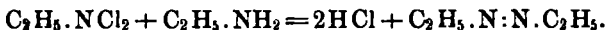
379. Ed. Lippmann und Carl Regensdorfer: Ueber Einwirkung von Dichloräthylamin auf Aethylamin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Dichloräthylamin, dieses interessante Derivat des Aethylamins, wurde bekanntlich von Wurtz entdeckt und durch Einwirkung von Chlor auf Aethylamin erhalten. Später zeigte Tscherniak¹⁾, dass die Chloratome an Stickstoff gebunden sind, indem er mittels Reaction auf Zinkäthyl Triäthylamin erhielt. Auch verbesserte er die Darstellung des Chlorids, indem er statt Chlor Chlorkalk verwendete. Kekulé²⁾ betrachtet diese Verbindung als substituirtes Chlorstickstoff, mit welcher Annahme die von Seliwanoff³⁾ gefundene Zersetzung derselben durch Wasser in unterchlorige Säure und Aethylamin in bester Uebereinstimmung sich befindet. Nach der Untersuchung von Heumann und Pierson⁴⁾ wirkt das Chlorid substituierend ein als Chlorüberträger auf Anilin und Toluidin, sodass unter Rückbildung von Aethylamin gechlorte Derivate dieser Basen gebildet werden.

Meyer und Ambühl⁵⁾ sowie Constam⁶⁾ hofften aus Aethylamin und Dichloräthylamin Azokörper zu erhalten.



Diese Hoffnung ging aber nicht in Erfüllung.

Zur Darstellung des Chlorids bedienen wir uns der oben erwähnten vortrefflichen Methode von Tscherniak, welche gestattet, dasselbe rein in beliebiger Menge darzustellen. Das Präparat stellt ein gelbes, scharf riechendes Oel dar, welches zwischen 86—90° unverändert destillirt.

¹⁾ Diese Berichte 9. ²⁾ Lehrbuch. ³⁾ Diese Berichte 16.

⁴⁾ Diese Berichte 16. ⁵⁾ Diese Berichte 8. ⁶⁾ Dissertation.