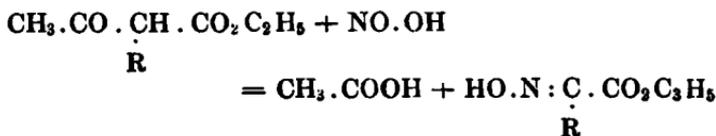


**86. W. Dieckmann: Ueber die Nitrosirungsproducte cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester<sup>1)</sup>. (Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester und  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren.)**

[Mitth. aus dem chem. Inst. der K. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Anlass zum Studium der Einwirkung salpetriger Säuren auf cyclische  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester war das Bestreben, Einblick in die Constitution des durch Condensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester erhaltenen Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters zu gewinnen. (S. folg. Mittheilung.) Wie V. Meyer und seine Schüler<sup>2)</sup> gezeigt haben, erfahren die Monoalkyl-Acetessigester bei Einwirkung nasirender, salpetriger Säure Spaltung in Essigsäure und den Ester der entsprechenden  $\alpha$ -Oximidoalkyleessigsäure.



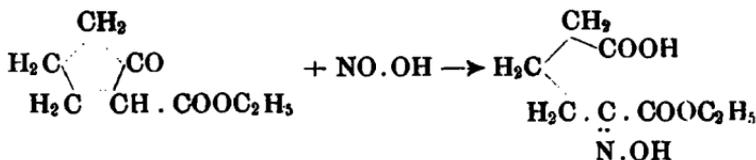
Bei der grossen Analogie im Verhalten der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester mit den Monoalkylacetessigestern liess sich erwarten, dass auch bei ihnen eine analoge Spaltung durchführbar wäre, bei der

<sup>1)</sup> Die vor einigen Jahren in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 27, 102) angekündigten Versuche über Condensation von Dicarbonsäureestern der Bernsteinsäurereihe zu cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern sind inzwischen (nach mehrjähriger Unterbrechung durch äussere Umstände) fortgeführt worden. Mit der Veröffentlichung der bei eingehendem Studium der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonester erhaltenen und in meiner Habilitationsschrift (München 1898) niedergelegten Resultate habe ich nur gezögert, um ein möglichst abgerundetes Bild derselben geben zu können. Da kürzlich Bouveault (Bull. Soc. Chim. [3] 21, 1019) — veranlasst durch das lange Ausbleiben weiterer Mittheilungen von mir — den nur kurz beschriebenen  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester bearbeitet hat, werde ich nunmehr sofort die bisher erhaltenen Resultate in den Annalen veröffentlichen und bemerke schon hier, dass sich meine in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Coblitz und und A. Groeneveld ausgeführten Versuche auf die durch Ringschliessung aus Adipin-,  $\beta$ -Methyladipin-, Pimelin- und Kork-Säureester erhaltenen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (ihre Eigenschaften, Umsetzungen und Derivate) erstrecken.

D.

<sup>2)</sup> V. Meyer und Züblin, diese Berichte, 11, 692; Wleügel, diese Berichte 15, 1057; Fürth, diese Berichte 16, 2180.

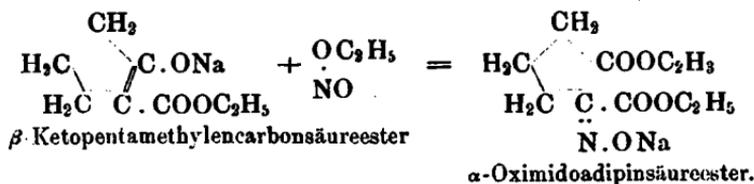
dann die  $\alpha$ -Oximidoderivate der entsprechenden Dicarbonsäuren resultiren sollten, z. B.:



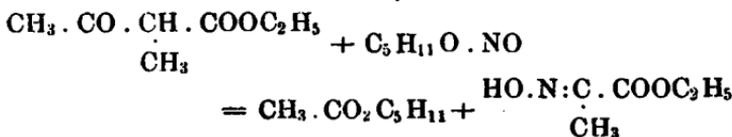
Für die praktische Durchführung dieser Spaltung boten sich nun zunächst zwei Methoden. Einerseits das von V. Meyer und Züblin angewandte Verfahren der Behandlung mit nascirender, salpetriger Säure durch Versetzen der wässrig-alkoholischen Lösung der Alkalisalze mit Natriumnitrit und nachfolgendes Ansäuern mit Mineralsäure, andererseits die von Hantzsch<sup>1)</sup> zur Spaltung von Propionpropionsäureester benutzte Methode durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die absolut alkoholische Lösung des Natriumsalzes. Beide erwiesen sich als anwendbar, führten aber zu nicht recht befriedigenden Ausbeuten.

Seit Ausarbeitung dieser Methoden hat nun Claisen in der Verwendung von Salpetrigsäureestern in Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure ein in vielen Fällen ausserordentlich zweckmässiges Nitrosierungsmittel kennen gelehrt, von dem man auch in dem vorliegenden Fall Erfolg erwarten konnte.

Als in Anlehnung an das von Hantzsch angewandte Nitrosierungsverfahren die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonester in Form ihrer Natriumverbindungen der Einwirkung von Aethylnitrit unterworfen wurden, resultirten in guter Ausbeute die erwarteten Ester der entsprechenden  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren mit offener Kette, z. B.:



Bei genauer Durchsicht der Literatur stellte sich dann heraus, dass Claisen und Stock<sup>2)</sup> schon vor längerer Zeit die Einwirkung von Salpetrigsäureestern in Gegenwart von Salzsäure auf Monoalkylacetessigester studirt und dabei glatte Spaltung in Essigester und  $\alpha$ -Oximidofettsäureester erzielt haben, z. B.:

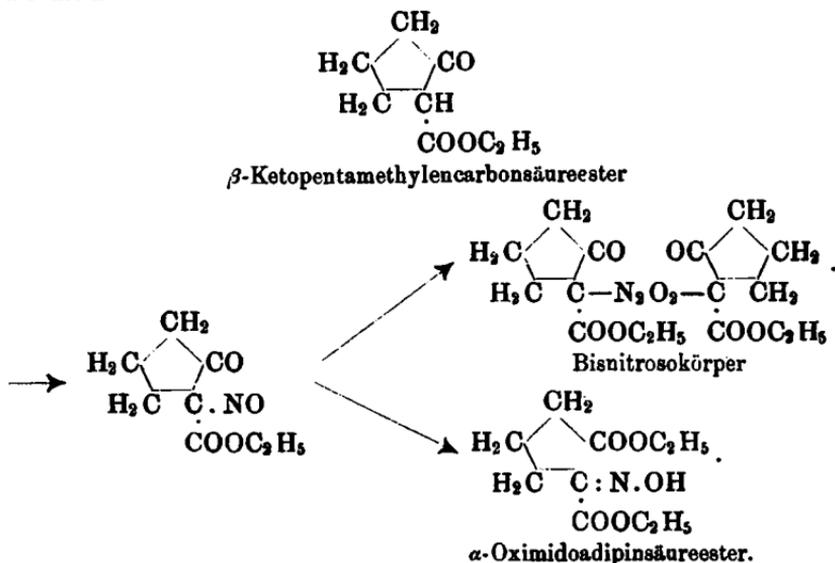


<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1320.

<sup>2)</sup> Stock, Dissertation, München 1889.

Der Versuch, dieses Verfahren auf die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester zu übertragen, führte nun zu dem Resultat, dass die Reaction bei diesen nur theilweise in analoger Weise verläuft. Neben den so entstehenden Estern der  $\alpha$ -Oximido-Adipinsäure resp. -Pimelinsäure trat im Gegensatz zu dem Reactionsverlauf bei Monoalkylacetessigestern Bildung von Körpern auf, welche die Zusammensetzung von Nitrosoderivaten der Ketoncarbonester besaßen und sich bei näherem Studium als bimolekular erwiesen<sup>1)</sup>. Ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach stehen sie in nächster Beziehung zu den von v. Baeyer<sup>2)</sup> entdeckten Bisnitrosoketonen der Terpenreihe.

Die Einwirkung von Aethylnitrit und Salzsäure verläuft hier wie auch bei den Terpenketonen offenbar so, dass in erster Phase die durch intensiv blaugrüne Färbung der Reactionsmischung in Erscheinung tretenden einfachen Nitrosoderivate der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester entstehen, die dann theils in Form der bimolekularen Bisnitrosoverbindungen zur Abscheidung kommen, theils unter Bildung von  $\alpha$ -Oxidodicarbonsäureestern Spaltung erleiden im Sinne folgender Formeln:

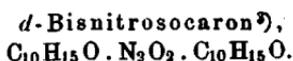


Die Analogie in den Eigenschaften der erhaltenen Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester mit den Bisnitrosoketonen von Baeyer's (und

<sup>1)</sup> Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Monoalkylacetessigester (Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Acetessigester) auch bei Behandlung mit Aethylnitrit und Acetylchlorid (Claisen und Stock, loc. cit., verwandten Amylnitrit und Salzsäure) keine Bisnitrosoverbindungen liefern.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 641, 1586; 29, 1080 u. s. w.

auch mit den am längsten bekannten, von Behrend und Koenig<sup>1)</sup> aufgefundenen Vertretern dieser Körperklasse, dem Bisnitrosylbenzyl und seinen Analogen, ist aus der Gegenüberstellung derselben klar ersichtlich<sup>2)</sup>:



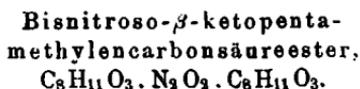
Molekulargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung.

Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.

Schmilzt zwischen 112° und 118° unter Zersetzung.

In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich.

Gibt die Liebermann'sche Reaction, indem die mit Phenol und Schwefelsäure behandelte Substanz sich in Alkalien mit grüner Farbe löst, die beim Umschütteln blau wird.



Desgleichen<sup>4)</sup>.

Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform.

Schmilzt gegen 114° unter Zersetzung.

In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich, von Ersteren langsam unter Spaltung in  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure gelöst.

Desgleichen.

Auch in den Spaltungen einerseits durch Salzsäure, andererseits durch Alkalien tritt diese Analogie bis zu einem gewissen Grade hervor. Bei der Spaltung mit Salzsäure gelang es freilich nicht, die nach Analogie mit von Baeyer's Erfahrungen bei den Bisnitrosoketonen zu erwartenden Bisnitrosylsäuren<sup>5)</sup> als solche zu isoliren, es liess sich vielmehr, neben einem chlorhaltigen Oel (in dem wohl  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester vorliegt), nur  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester in geringer Menge isoliren.

Nun hat aber W. Traube<sup>6)</sup> gezeigt, dass die auf anderem Wege in Form ihrer Natriumverbindungen dargestellten Isonitraminderivate von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern, deren Constitution der der Bisnitrosylsäuren entspricht, in Gegenwart von freien Mineralsäuren Zerfall er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 212, 339.

<sup>2)</sup> Vielleicht ist auch der von Ebert (Ann. d. Chem. 229, 55) durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf die ätherische Lösung des Succinylbernsteinsäureesters erhaltene Dinitrososuccinylbernsteinsäureester als Analogon dieser Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester aufzufassen, in dem die beiden Nitrosogruppen (wohl intramolekular) zur Bisnitrosogruppe vereinigt sind.

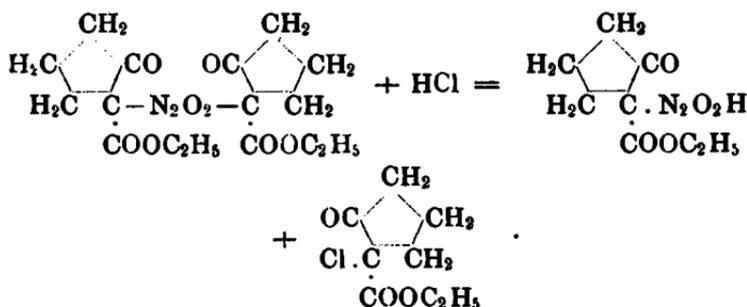
<sup>3)</sup> v. Baeyer, diese Berichte 28, 642.

<sup>4)</sup> Bestimmt bei der Bisnitrosoverbindung des Homologen s. folg. Mitth.

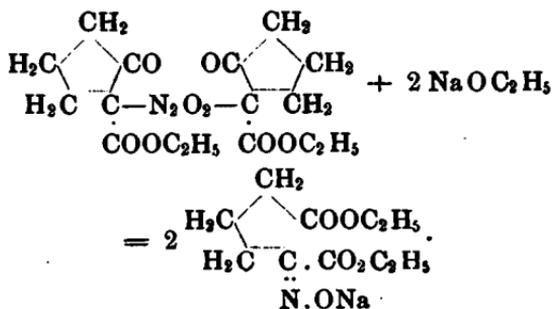
<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 643; 29, 1082 etc. <sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 300, 91.

leiden, bei dem aus intermediär gebildeten Amidoxylverbindungen auch Oximidverbindungen resultiren, dass z. B. der Isonitraminacetessigester bei Zersetzung mit Säuren *i*-Nitrosoacetessigester bildet.

Ich halte es danach für wahrscheinlich, dass der bei der Spaltung des Bisnitrosoketopentamethylencarbonsäureesters mit Salzsäure auftretende  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester durch Zerfall intermediär gebildeter Bisnitrosylsäure entstanden ist, dass also die Spaltung hier in erster Phase ebenso verläuft wie bei den Bisnitrosoketonen:



Viel glatter verläuft die Spaltung der Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester mit Alkalien. Diese Spaltung, die mit wässrigen Alkalien in Folge der Unlöslichkeit der Bisnitrosoverbindungen nur sehr langsam eintritt, erfolgt momentan bei Anwendung von alkoholischem Kali oder Alkoholat und führt glatt zu der entsprechenden  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäure resp. deren Ester, z. B.:



Die so erhaltenen  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren erwiesen sich als identisch mit den durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumalkoholat auf die  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester direct erhaltenen Producten.

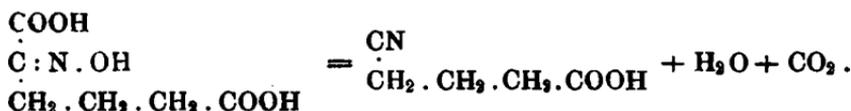
Dass die Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester im Gegensatz zu den gegen Alkali äusserst beständigen, tertiären Bisnitrosoketonen<sup>1)</sup> durch Alkali so leicht gespalten werden, wie sonst nur primäre und secundäre Bisnitrosoverbindungen<sup>2)</sup>, ist vielleicht so zu deuten, dass zu-

<sup>1)</sup> v. Baeyer, diese Berichte 28, 648.

<sup>2)</sup> v. Baeyer, diese Berichte 29, 1078.



klang, denn die beim Erhitzen auf Schmelztemperatur eintretende Spaltung führte unter Abspaltung von Kohlensäure zu Körpern, die durch Alkalien unter Ammoniakentwicklung zu Glutarsäure resp. Adipinsäure verseift und so als Halbnitrile oder Monoamide dieser Säuren charakterisirt wurden. Deuteten schon die Eigenschaften dieser Spaltungsproducte (speciell ihre Leichtlöslichkeit in Aether und ihre Hygroskopität) und der bei der Spaltung der Oximidosäuren eintretende Gewichtsverlust, der dem für Abspaltung von je ein Molekül Kohlensäure und Wasser berechneten entspricht, auf das Vorliegen von Halbnitrilen hin, so wurde das dadurch noch wahrscheinlicher gemacht, dass die gleichen Producte auch bei Spaltung der Oximidosäuren durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurden. Wenn auch durch die Analyse nur das aus  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure resultirende Spaltungsproduct, das im Gegensatz zu dem des Homologen krystallisirt erhalten wurde, mit Sicherheit als Halbnitril (der Glutarsäure) identificirt werden konnte, so sind doch zweifellos auch die Spaltungsproducte der  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure und  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure (s. folg. Mittheilung) als Halbnitrile anzusprechen. Der Zerfall der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure ist demnach durch folgende Formeln auszudrücken:



In wässriger Lösung sind die  $\alpha$ -Oximidoderivate der Adipinsäure und Pimelinsäure bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 60–70° beständig. Werden sie in Gegenwart von Wasser stärker erwärmt, so erleiden sie unter Abspaltung von Kohlensäure Zersetzung, die bei der Siedetemperatur des Wassers in kurzer Zeit beendet ist. Die dabei erhaltenen Producte sind identisch mit den durch Erhitzen der Oximidosäuren für sich erhaltenen, also Halbnitrile, die im Gegensatz zu der leichten Verseifbarkeit des bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf  $\alpha$ -Oximidoglutarsäure von Wolff erhaltenen Halbnitrils der Bernsteinsäure<sup>1)</sup> selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht verseift werden.

Die durch Reduction dieser  $\alpha$ -Oximidosäuren gewonnene  $\alpha$ -Amidoadipinsäure und  $\alpha$ -Amidopimelinsäure sollen noch auf ihre Fähigkeit zu intramolekularer Lactambildung untersucht und in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Wolff, Ann. d. Chem. 260, 106.

## Experimentelles.

I. Nitrosirung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureäthylesters <sup>1)</sup>.

Ueberführung in  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester durch Aethylnitrit und Natriumäthylat.

(Hexanoxim-2-disäureäthylester.)

$\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester (5 g) wurde mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Aethylnitrit (3 g) unter Eiskühlung gemischt, und die grün gefärbte Mischung allmählich unter Umschütteln in eine gleichfalls mit Eis gekühlte Lösung von 0.9 g Natrium (= 1 Atom-Gew. berechnet auf Aethylnitrit) in 20 ccm absolutem Alkohol eingegossen, wobei unter starker Wärmeentwicklung, der durch Kühlung möglichst entgegengewirkt werden muss, momentan Reaction eintritt. Die resultirende, bräunlich gefärbte Lösung blieb in gut verschlossenem Gefäss über Nacht stehen und hinterliess nach dem Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbad oder besser im Vacuumexsiccator einen undeutlich krystallinischen Rückstand, aus dem durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester als krystallinisch erstarrendes Oel abgetrennt wurde. In ätherischer Lösung durch Waschen mit Sodalösung von sauren Beimengungen befreit und nach dem Abdunsten des Aethers aus leicht flüchtigem Ligroin umkrystallisirt, wurde der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der Theorie in farblosen Nadeln vom Schmp. 52—53° erhalten.

0.1833 g Sbst.: 0.3490 g CO<sub>2</sub>, 0.1215 g H<sub>2</sub>O. — 0.1894 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 718 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 51.95, H 7.36, N 6.06.

Gef. » 51.92, » 7.36, » 6.24.

In Wasser kaum löslich, wird der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester von allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln spielend leicht, schwerer nur von Ligroin gelöst. Unlöslich in Sodalösung, löst er sich in der berechneten Menge verdünnter Alkalilauge und wird aus der frisch bereiteten Lösung — aus welcher Kupfersulfatlösung das grüne Kupfersalz, Eisenchlorid das gelbbraune Eisensalz in Form harziger Niederschläge umfällen — durch Ansäuern unverändert wieder abgetrennt, bei längerem Stehen tritt Verseifung — vermuthlich zu nicht näher untersuchter Estersäure — ein.

$\alpha$ -Oximidoadipinsäure (Hexanoxim-2-disäure),

HOOC . C (: N . OH) . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . COOH,

wurde aus ihrem Ester durch Verseifen mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Kali erhalten. Zu ihrer Darstellung braucht aber der Oximidoadipin-

<sup>1)</sup> Der durch Condensation von Adipinsäureester dargestellte  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 108—110° bei 10 mm.

säureester nicht isolirt zu werden. Bequemer und ebenso glatt erhält man die Oximidosäure, wenn man das durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumalkoholat auf den Ketoncarbonsäureester erhaltene Reactionsproduct direct mit überschüssigem Alkali versetzt und stehen lässt oder erwärmt. Zur Isolirung der Oximidosäure wurde das von Alkohol auf dem Wasserbad befreite und unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit Schwefelsäure angesäuerte Reactionsproduct zweckmässig nach Sättigen mit Ammoniumsulfat mit Aether wiederholt extrahirt. Die über Natriumsulfat getrockneten Aetherauszüge hinterliessen bei vorsichtigem Abdunsten des Aethers die Oximidosäure als bräunliche Krystallmasse. Die durch Umkrystallisiren aus dem 3—4-fachen Gewicht Wasser von 60° in rein weissen Kryställchen in einer Ausbeute von etwa 60 pCt. der Theorie erhaltene, eventuell durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure schmilzt bei 151—152° unter Gasentwicklung. Sie ist schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser, löst sich in 2—3 Theilen Wasser von 60° und sehr leicht in Alkohol.

In der Lösung erzeugt Eisenchlorid eine braurothe Färbung.

0.2040 g Sbst.: 0.3073 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O. — 0.2512 g Sbst.: 18.1 ccm N (14°, 717 ccm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 41.14, H 5.14, N 8.00.

Gef. » 41.08, » 5.24, » 7.99.

Titration: 0.2275 g brauchten 26.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge statt berechnet 26.0 ccm.

Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde die  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure auch nach 24-stündigem Stehen durch Zusatz von Eis unverändert wieder abgeschieden; in ihr liegt also die stabile Form vor.

#### Salze der $\alpha$ -Oximidoadipinsäure.

Das neutrale Kaliumsalz hinterbleibt beim Eindampfen der mit Kalilauge neutralisirten Lösung der Säure als halbfeste, an der Luft zerfliessliche Masse. Aus seiner Lösung fällt Silbernitrat ein krystallinisches, mässig lichtempfindliches Silbersalz, das beim Kochen mit Wasser geschwärzt wird und im trocknen Zustand beim Erhitzen auf etwa 100° schwach verpufft. Kupfersulfat giebt einen grünen Niederschlag des Kupfersalzes, durch Chlorbaryum entsteht keine Fällung.

Auch nach Zusatz der Hälfte des zur Neutralisation erforderlichen Alkalis, also in Form des sauren Alkalisalzes, ist die  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure beim Kochen mit Wasser beständig. Die Lösung des beim Eindampfen als krystallinische, hygroskopische Masse erhaltenen, sauren Kaliumsalzes wird durch Chlorbaryum nicht gefällt; Kupfersalze erzeugen eine tief dunkelgrün gefärbte Lösung des sauren

Kupfersalzes, das auch beim Versetzen der freien Säure mit Kupferacetatlösung entsteht.

Besonders charakteristisch ist das saure Silbersalz, das durch Silbernitrat aus der Lösung des sauren Alkalisalzes, aber auch aus der Lösung der freien Säure als krystallinischer, lichtbeständiger, weisser Niederschlag gefällt wird, sich unzersetzt aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bei 120° trocknen lässt.

0.2230 g Sbst.: 0.0848 g Ag.

$C_6H_8O_5NAg$ . Ber. Ag 38.29. Gef. Ag 38.03.

Spaltung der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure:

Halbnitril der Glutarsäure =  $\gamma$ -Cyanbuttersäure  
(Pentannitrilsäure).

Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure auf ihre Schmelztemperatur tritt Zerfall ein unter Gasentwicklung und Hinterlassung eines schwach bräunlich gefärbten Rückstandes, der, durch Aufnehmen in absolutem Aether von Spuren schwer löslicher Antheile (Glutaminsäure oder Glutarimid) befreit, nach dem Abdunsten des Aethers bei längerem Verweilen im Exsiccator strahlig krystallinisch erstarrt. Der bei quantitativem Verfolg dieser Spaltung constatirte Gewichtsverlust entsprach dem für Abspaltung von je einem Molekül Kohlensäure und Wasser und Bildung des Halbnitrils der Glutarsäure ( $\gamma$ -Cyanbuttersäure) berechneten.

1.0420 g verloren beim Erhitzen auf 160° 0.3544 g = 34.01 pCt. —  
1.0850 g verloren beim Erhitzen auf 150–160° 0.3950 g = 36.31 pCt. —  
Ber. für Abspaltung von  $CO_2 + H_2O$ : 35.43 pCt (für  $CO_2$ : 25.14 pCt.).

Das als Rückstand bleibende Spaltungsproduct wurde durch Abpressen auf Thon unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit in farblosen Krystallblättchen erhalten, die an feuchter Luft schnell zerfliessen. Es zeigt Säurecharakter, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in leicht flüchtigem Ligroïn, und konnte durch langsames Verdunsten einer mit Ligroïn versetzten ätherischen Lösung im Exsiccator in Form spiessiger Krystallaggregate erhalten werden. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen liessen, zusammen mit seiner Verseifbarkeit zu Glutarsäure, keinen Zweifel, dass in ihm das Halbnitril der Glutarsäure (=  $\gamma$ -Cyanbuttersäure) — für das Monamid der Glutarsäure berechnet sich: C 45.80, H 6.87, N 10.69) — vorliegt.

0.2193 g Sbst.: 0.4260 g  $CO_2$ , 0.1262 g  $H_2O$ . — 0.2229 g Sbst.: 24.3 ccm N (30°, 707 mm).

$C_5H_7O_3N$ . Ber. C 53.09, H 6.19, N 12.39.

Gef. » 52.98, » 6.59, » 12.29.

Der Schmelzpunkt, dessen genaue Bestimmung durch die ausserordentliche Hygroskopität des Körpers sehr erschwert wird, wurde bei etwa 45° beobachtet.

Das durch Neutralisation der  $\gamma$ -Cyanbuttersäure mit Baryumcarbonat dargestellte Baryumsalz hinterblieb beim Eindunsten seiner Lösung als zähe, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse, die beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch wurde, aber an feuchter Luft schnell wieder gummiartige Consistenz annahm.

Das aus seiner mässig verdünnten Lösung durch Silbernitrat als flockiger, weisser Niederschlag gefällte Silbersalz war nicht ohne theilweise Verharzung aus heissem Wasser umkrystallisirbar. Das mittels Kupfercarbonat dargestellte Kupfersalz wurde in tiefblauen Kryställchen erhalten, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die durch etwa 1-stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge bewirkte Verseifung führte unter Ammoniakentwicklung zu Glutarsäure, die — nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin direct in reinem Zustand vom Schmp.  $97^{\circ}$  erhalten — durch die Analyse identificirt wurde:

0.1297 g Sbst.: 0.2160 g  $\text{CO}_2$ , 0.0720 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber. C 45.45, H 6.06.

Gef. » 45.42, » 6.17.

Bei einem Versuch, in dem Spaltungsproduct der  $\alpha$ -Oximido adipinsäure die Nitrilgruppe durch Behandlung mit Hydroxylamin nachzuweisen, wurde neben einer nicht krystallisirenden Säure, in welcher durch die charakteristische rothe Eisenchloridreaction und das grüne Kupfersalz die Amidoximgruppe erkennbar war, eine geringe Menge eines in Wasser und Alkohol schwer, in Aether kaum löslichen Körpers vom Schmp.  $196^{\circ}$  erhalten, der sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem von Garny (diese Berichte 24, 3431) aus Trimethylen cyanid und Hydroxylamin erhaltenen Glutarimidoxim erwies.

Wie durch Erhitzen in trockenem Zustand wird die  $\alpha$ -Oximido adipinsäure auch durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und durch Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung und Bildung von  $\gamma$ -Cyanbuttersäure gespalten.

In kaltem Essigsäureanhydrid löst sich die  $\alpha$ -Oximido adipinsäure erst bei längerem Stehen unter Bildung eines nicht näher untersuchten Acetylderivates auf. Wird sie aber nach Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid (etwa 2 Gewichtstheilen) gelinde erwärmt, so geht sie unter lebhafter Gasentwicklung schnell in Lösung. Die bis zur Beendigung der Gasentwicklung einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmte Lösung hinterlässt nach Verdunsten des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Exsiccator einen allmählich krystallinisch erstarrenden Rückstand, der sich als identisch mit der durch Erhitzen der  $\alpha$ -Oximido adipinsäure erhaltenen  $\gamma$ -Cyanbuttersäure erweist.

Wird die  $\alpha$ -Oximido adipinsäure mit Wasser erwärmt, so tritt eine bei etwa  $75^{\circ}$  beginnende, mit weiterer Temperatursteigerung lebhafter

werdende Kohlensäureentwicklung ein, die beim Kochen in kurzer Zeit ihr Ende erreicht. Die nun keine unveränderte Oximidosäure mehr enthaltende Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbad ein Oel, das im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt und mit dem durch Erhitzen der  $\alpha$ -Oximido adipinsäure erhaltenen Spaltungsproduct,  $\gamma$ -Cyanbuttersäure, identisch ist. Weitere Verseifung, die nach Wolff beim Kochen der  $\alpha$ -Oximidoglutarsäure leicht eintritt und hier zu Glutaraminsäure resp. zum sauren Ammoniumsalz der Glutarsäure führen müsste, wurde auch durch mehrstündiges Kochen der zunächst entstandenen Lösung von  $\gamma$ -Cyanbuttersäure nicht bewirkt. Erst als die durch Spaltung der  $\alpha$ -Oximido adipinsäure entstandenen Producte ( $\gamma$ -Cyanbuttersäure, Wasser und Kohlensäure) mit einander mehrere Stunden auf  $190^{\circ}$  erhitzt wurden, war die bei der Spaltung zunächst gebildete  $\gamma$ -Cyanbuttersäure durch das zugleich entstandene Wasser verseift unter Bildung von Glutarimid, das durch seinen Schmelzpunkt ( $152^{\circ}$ ) und seine Löslichkeitsverhältnisse (Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether, Leichtlöslichkeit in Wasser) leicht identificirt werden konnte.

**Einwirkung von Aethylnitrit auf  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester in Gegenwart von Salzsäure oder Acetylchlorid: Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester.**

Wird  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester mit rohem, nach Dunstan und Drymond<sup>1)</sup> oder Wallach dargestelltem Aethylnitrit unter Eiskühlung gemischt, so nimmt die Mischung momentan eine intensiv blaugrüne Färbung an und scheidet nach einiger Zeit, schneller bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure oder Acetylchlorid, farblose Kryställchen ab, deren Menge sich bei längerem Stehen allmählich vermehrt.

Zur Darstellung dieser, weiterhin als Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester charakterisirten Verbindung wurde zweckmässig in folgender Weise verfahren: Je 10 g Ketoncarbonsäureester wurden mit 6–7 g Aethylnitrit (ber. 5 g) unter Eiskühlung gemischt, die momentan tief blaugrün gefärbte Mischung mit einigen Tropfen Acetylchlorid versetzt und in gut verschlossenem Gefäss in der Kälte stehen gelassen. Die beste Ausbeute an Bisnitrosoverbindung wurde erhalten, wenn die allmählich die ganze Masse erfüllenden Krystalle nach 10–15-stündigem Stehen durch Absaugen und wiederholtes Auswaschen mit Aether von der nun schwach grünlich gefärbten Mutterlauge getrennt wurden; sie schwankte auch bei Einhaltung der gleichen Bedingungen zwischen 60 und 80 pCt. der Theorie und verschlechterte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, Ref. 515.

sich — offenbar unter Spaltung der Bisnitrosoverbindung — wenn diese nach Verschwinden der Grünfärbung noch längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung gelassen wurde.

Die Mutterlauge ergab bei der Verseifung mit Alkali rohe  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure, die in ihr wohl in Form ihres Esters enthalten und durch Spaltung des intermediär gebildeten Nitroso-Ketoncarbonesters entstanden ist.

In Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Essigester ist der Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester sehr schwer löslich, auch Chloroform löst nur wenig leichter; aus der Chloroform-Lösung wird er durch Zusatz von Methylalkohol in Form feiner Kryställchen zum Theil ausgefällt.

Wird eine in der Kälte dargestellte, farblose, oder doch nur ganz schwach gefärbte Lösung in einem dieser Lösungsmittel vorsichtig erwärmt, so tritt, offenbar in Folge theilweiser Dissociation der Bisnitrosoverbindung, deutlich blaugrüne Färbung ein, die beim Erkalten allmählich verschwindet und beim Erwärmen wieder erscheint. Stärkeres Erwärmen, z. B. der Benzollösung auf die Siedetemperatur des Benzols, bewirkt unter intensiver Grünfärbung und Auftreten brauner Dämpfe weitgehende Zersetzung. Im Hinblick auf diese leichte Zersetzbarkeit wurde vom Umkrystallisiren abgesehen, zumal sich das direct erhaltene, gut mit Aether gewaschene Product bei der Analyse als reiner Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester erwies.

0.1831 g Sbst.: 0.3470 g  $\text{CO}_2$ , 0.1006 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1685 g Sbst.: 11.8 ccm. N ( $13^\circ$ , 713 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 51.89, H 5.95, N 7.57.

Gef. » 51.69, » 6.10, » 7.75.

Der Schmelzpunkt lässt sich bei schnellem Erhitzen ziemlich scharf beobachten, nach vorübergehender Grünfärbung tritt bei  $114^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung Zersetzung ein.

Im Gegensatz zu  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure und ihrem Ester giebt die Bisnitrosoverbindung die Liebermann'sche Nitrosoreaction mit grosser Schärfe: Bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Phenol und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine violette Schmelze, deren Farbe beim Eingiessen in Wasser in Hellroth und beim Uebersättigen mit Kalilauge in Tiefblau umschlägt.

#### Spaltung des Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters durch Alkali.

Wird der Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester mit wässrigem Alkali übergossen, so ist zunächst keinerlei Einwirkung bemerkbar, erst ganz allmählich tritt Umsetzung ein, die unter Spaltung des Bisnitrosokörpers zu völliger Lösung führt. Viel schneller erfolgt diese Spaltung durch Alkali in alkoholischer Lösung. Wird der Bisnitroso-

körper mit alkoholischem Kali (etwa 6 Mol.-Gew. Kalilauge enthaltend) übergossen, so resultirt unter starker Erwärmung in kurzer Zeit eine bräunlich gefärbte Lösung, die nach kurzem Erwärmen am Rückflusskühler durch Abdampfen von Alkohol befreit, vorsichtig angesäuert und ausgeäthert in annähernd berechneter Ausbeute  $\alpha$ -Oximido adipinsäure vom Schmp. 151—152° lieferte, die sich als völlig identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen erwies.

0.2522 g Sbst.: 18.2 ccm N (12°, 715 mm).

$C_6H_9O_5N$ . Ber. N 8.00. Gef. N 8.06.

#### Spaltung des Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters mit Natriumalkoholat

führte zum  $\alpha$ -Oximido adipinsäureester. 1.5 g Bisnitrosoverbindung wurden, in 2 ccm absolutem Alkohol suspendirt, mit einer Lösung von 0.2 g Natrium (= 1 Mol.-Gew.) in 5 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dabei trat unter Erwärmung und geringer Braunfärbung in kurzer Zeit Lösung ein. Die nun noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmte Lösung hinterliess beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum-Exsiccator einen bräunlichen, halbfesten Rückstand, aus dem durch Zerlegung mit Schwefelsäure, Ausäthern, Waschen mit Sodalösung und Abdampfen des Aethers fast reiner  $\alpha$ -Oximido adipinsäureester in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten wurde. Durch Umkrystallisiren aus leichtflüchtigem Ligroïn wurde er in farblosen Krystallen erhalten, die genau den gleichen Schmelzpunkt (51—52°), wie der mittels Aethylnitrit und Natriumäthylat aus dem Ketonester direct erhaltene  $\alpha$ -Oximido adipinsäureester zeigten.

0.1287 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 712 mm).

$C_{10}H_{17}O_5N$ . Ber. N 6.06. Gef. N 6.38.

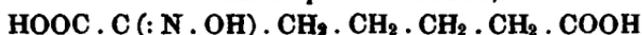
#### Spaltung des Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters durch Salzsäure.

Von verdünnter oder concentrirter, wässriger Salzsäure wird die Bisnitrosoverbindung selbst bei längerem Stehen und Erwärmen nicht merklich angegriffen. Auch als 1 g Bisnitrosokörper mit ca. 7 g bei 0° gesättigter, absolut alkoholischer Salzsäure übergossen wurden, trat nur sehr langsam Einwirkung ein, die nach sechstägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur trotz häufigem Umschütteln noch nicht zu völliger Lösung geführt hatte. Die nun von unverändertem Bisnitrosokörper getrennte, dunkel gefärbte Lösung schied bei Zusatz von Eis ein Oel ab, dessen ätherische Lösung nach Entfernung geringer Mengen eines sodalöslichen Oels an verdünnte Natronlauge etwas  $\alpha$ -Oximido adipinsäureester abgab und nach Entfernung dieser alkalilöslichen Bestandtheile ein Oel hinterliess, das sich beim Er-

wärmen mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure als chlorhaltig erwies und wohl als chlorirter Ketopentamethylencarbonsäureester anzusprechen ist. Die als primäres Spaltungsproduct anzunehmende Bisnitrosylsäure konnte nicht gefasst werden.

II. Nitrosirung des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters.

$\alpha$ -Oximidopimelinsäure,



(= Heptanoxim-2-disäure).

Die in ganz analoger Weise wie beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester durchgeführte Spaltung des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters mit Aethylnitrit und Natriumalkoholat lieferte den  $\alpha$ -Oximidopimelinsäureester als schwach gefärbtes, alkalilösliches, sodaunlösliches, dickes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Die durch Verseifung des direct erhaltenen Reactionsproductes oder des isolirten Oximidosaureesters erhaltene  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure erwies sich in allen Eigenschaften als völliges Analogon der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus etwa zwei Theilen Wasser von  $60^\circ$  bei  $142$ — $143^\circ$  unter Gasentwicklung, ist schwer löslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser, leichter in Alkohol, und zeigt wie ihr Homologes mit Eisenchlorid rothbraune Färbung.

0.2076 g Sbst.: 0.3385 g  $\text{CO}_2$ , 0.1110 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1865 g Sbst.: 12.4 ccm N ( $10^\circ$ , 710 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 44.44, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 44.47, » 5.94, » 7.43.

Die Salze der  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure sind denen der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure völlig analog. Besonders charakteristisch ist auch hier das durch directe Umsetzung der freien Säure mit Silbernitrat als farbloser, krystallinischer Niederschlag entstehende saure Silbersalz, das gleiche Beständigkeit wie das der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure zeigt und beim Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in flimmernden Kryställchen erhalten wird.

0.2380 g Sbst.: 0.0850 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{Ag}$ . Ber. Ag 36.48. Gef. Ag 36.83.

Die ebenso wie bei der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure verlaufenden Spaltungen der  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure durch Erhitzen auf Schmelztemperatur, durch Erwärmen mit Wasser oder mit Essigsäureanhydrid führten zu mit einander identischen Producten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Bei Verseifung mit Alkalien lieferten sie direct reine Adipinsäure von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und dem Schmp.  $150^\circ$ .

0.1967 g Subst.: 0.3536 g CO<sub>2</sub>, 0.1219 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 6.85.

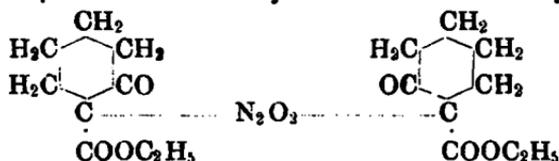
Gef. » 49.03, » 6.88.

Der bei der Spaltung der  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure eintretende Gewichtsverlust entspricht dem für Abspaltung von je 1 Mol. Kohlensäure und Wasser berechneten:

1.0125 g  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure verloren bei Spaltung durch Erhitzen auf 150–160° 0.3300 g = 32.59 pCt. an Gewicht, während sich für Abspaltung von CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ein Verlust von 32.80, für Abspaltung von CO<sub>2</sub> ein solcher von 24.34 pCt berechnet.

Dieser Verlauf der Spaltung lässt, zusammen mit den Eigenschaften des resultirenden Productes — speciell seiner Leichtlöslichkeit in Aether —, keinen Zweifel, dass es analog dem Spaltungsproduct der  $\alpha$ -Oximido adipinsäure als Halbnitril der Adipinsäure =  $\delta$ -Cyanvaleriansäure aufzufassen ist. Baryumsalz und Silbersalz zeigen gleiche Eigenschaften wie die der  $\gamma$ -Cyanbuttersäure.

Bisnitroso- $\beta$ -keto hexamethylencarbonsäureäthylester.



Bei der Mischung von  $\beta$ -Keto hexamethylencarbonsäureester mit etwas mehr als ein Mol.-Gew. Aethylnitrit trat eine ganz intensiv reinblaue Färbung auf, die unter Abscheidung farbloser Kryställchen der Bisnitrosoverbindung langsam — schneller nach Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid — verblasste. Die an Bisnitrosokörper erhaltene Ausbeute betrug unter den beim Ketopentamethylcarbonsäureester eingehaltenen Versuchsbedingungen nur etwa 30 pCt. der Theorie und konnte auch durch Abänderung derselben nicht erhöht werden, was vielleicht auf etwas leichtere Löslichkeit und dadurch verursachte weitere Spaltung des Bisnitrosokörpers gegenüber dem des  $\beta$ -Keto pentamethylencarbonsäureesters zurückzuführen ist. Aus der von dem Bisnitrosokörper durch Absaugen getrennten Mutterlauge konnte durch Verseifen mit Alkali  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure in reichlicher Menge erhalten werden. Der Bisnitroso- $\beta$ -keto hexamethylencarbonsäureäthylester schmilzt nach vorheriger Grünfärbung ziemlich scharf bei 110° unter Gasentwicklung und Zersetzung. In Aether, Alkohol, Benzol und namentlich Chloroform ist er etwas leichter löslich als der Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester, mit dem er im Uebrigen völlig analoges Verhalten zeigt.

0.1900 g Subst.: 12 ccm N (9°, 713 mm).

0.1925 g Subst.: 0.3833 g CO<sub>2</sub>, 0.1125 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.04.

Gef. » 54.30, » 6.49, » 7.12.

Gegen Wasser und wässrige Mineralsäuren sehr beständig, wird die Bisnitrosoverbindung durch Alkali in völlig analoger Weise gespalten, wie bei ihrem Homologen beschrieben. Spaltung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung führte zu dem auch auf diesem Wege nicht krystallisirt erhaltenen Oximidopimelinsäureester, durch dessen Verseifung oder direct durch Einwirkung von wässrigem resp. alkoholischem Alkali auf die Bisnitrosoverbindung  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure in guter Ausbeute erhalten wurde. Sie erwies sich als völlig identisch mit der durch Aethylnitrit und Natriumalkoholat aus dem Ketonester direct erhaltenen Säure.

0.1707 g Sbst.: 0.2780 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 44.44, H 5.82.

Gef. » 44.42, » 5.94.

### 87. W. Dieckmann und A. Groeneveld:

Ueber Nitrosirungsproducte und Constitution des durch  
Condensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden  
Methyl- $\beta$ -ketomethylencarbonsäureesters.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der K. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wie bereits an anderer Stelle<sup>1)</sup> kurz erwähnt, hat der Eine von uns die von ihm am Adipinsäureester und Pimelinsäureester aufgefundene intramolekulare Condensation zu cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern auf den Ester der nach Semmler durch Oxydation von Pulegon leicht zugänglichen  $\beta$ -Methyladipinsäure übertragen und so den Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester erhalten. Bei dem Studium der aus demselben erhaltenen Derivate war es erwünscht, Einblick in die Constitution dieses Ketoncarbonsäureesters zu gewinnen. Während nämlich die intramolekulare Condensation von Adipinsäureester und Pimelinsäureester zu cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern führt, deren Constitution schon durch ihre Bildungsweise eindeutig bestimmt ist, können bei der intramolekularen Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters zwei isomere cyclische  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester entstehen, je nachdem bei der Condensation das in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Methyl stehende Carbonyl zur Ringschliessung und

<sup>1)</sup> Dieckmann, diese Berichte 30, 1453.