

Aufgabe stelle ich mir bei diesen Untersuchungen die Erforschung der Wechselwirkung zwischen der Glucuronsäure und vorher reducirtem Nitrophenylhydrazin, d. h. — *p*-Aminophenylhydrazin —, welche Verbindung, soviel mir bekannt, noch nicht beschrieben ist.

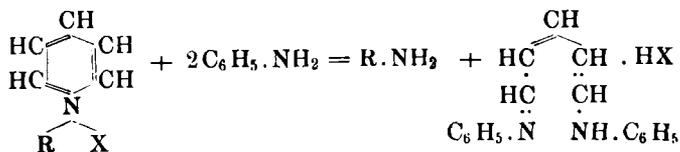
Odessa, Universitätslaboratorium, März 1905.

282. W. Dieckmann: Notiz über α -Chlor-glutaconaldehyd.
[2-Chlor-pentadiën-(1 3)-ol-(1)-al-(5)].

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

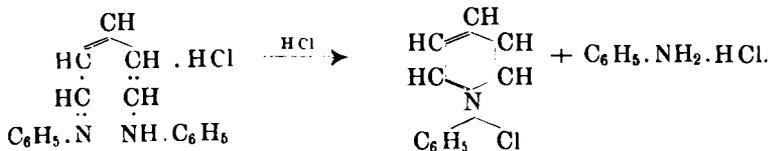
(Eingegangen am 6. April 1905.)

Th. Zincke¹⁾ und W. Koenig²⁾ haben in ihren interessanten Arbeiten den von ihnen unabhängig von einander durch Aufspaltung des Pyridins — durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid (Zincke) resp. Bromcyan und Pyridin (Koenig) — erhaltenen Farbkörper als Chlorhydrat resp. Bromhydrat des Glutaconaldehyddianilids charakterisirt und seine Bildung durch die Reactionsformel:



interpretirt³⁾, in der X Halogen, R Cyan oder Dinitrophenyl bedeutet.

Diese Auffassung stützt sich unter anderem auf die glatte Ueberführbarkeit des Dianilids in Phenylpyridiniumchlorid unter Abspaltung von Anilin und Ringschliessung bei der Einwirkung von Salzsäure:



¹⁾ Th. Zincke, Ann. d. Chem. 330, 361; 333, 296; 338, 107.

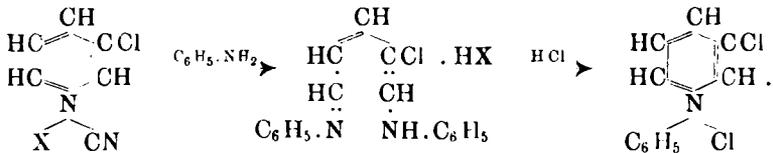
²⁾ W. Koenig, Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 105; 70, 19.

³⁾ Von der Formulirung als Abkömmling der ringförmig geschlossenen Form des Glutaconaldehyds sei hier abgesehen.

Als Chlorderivat des diesem Anilid zu Grunde liegenden, bisher nicht in freier Form isolirten Glutaconaldehyds, als α -Chlorglutaconaldehyd $\text{HO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (resp. $\text{HOC}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}$) habe ich auf Grund früherer Untersuchungen¹⁾ das von Hantzsch²⁾ entdeckte und als 3-Chlor-1,2-diketopentamethylen angesprochene Spaltungsproduct $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ des Phenols aufgefasst.

Stehen die genannten Verbindungen in solcher Beziehung zu einander, so sollte das schon von Ince³⁾ beschriebene Dianilid des »Chlordiketopentamethylens« als Chlorderivat des Zincke-Koenig'schen Glutaconaldehyddianilids mit diesem in Bildung und Verhalten weitgehende Analogie zeigen. Das ist nun thatsächlich der Fall.

Das Ince'sche Dianilid zeigt in seinen Salzen gleichen Farbstoffcharakter wie das Zincke-Koenig'sche Dianilid; es entsteht aus β -Chlorpyridin (mittels Bromcyan und Anilin) ebenso wie letzteres aus Pyridin und wird durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von Anilin in eine dem Phenylpyridiniumchlorid vollkommen analoge, zweifellos als Phenyl- β -chlorpyridiniumchlorid aufzufassende Verbindung übergeführt, im Sinne der Formeln:



Dazu ist zu bemerken, dass β -Chlorpyridin mit Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung im Gegensatz zum Pyridin⁴⁾ nicht in Reaction zu bringen war und auch mit Bromcyan und Anilin⁵⁾ nur wenig glatt reagirte, sodass das Ince'sche Dianilid auf diesem Wege bisher nicht in ganz analysenreiner Form gewonnen wurde. Dagegen verläuft die Ueberführung des Ince'schen Dianilids (und ebenso des aus β -Chlorpyridin gewonnenen Dianilids) in Phenyl- β -chlorpyridiniumchlorid ähnlich glatt wie die analoge Reaction beim Glutaconaldehyddianilid.

Ist damit die Analogie des Ince'schen Dianilids mit dem Zincke-Koenig'schen Dianilid erwiesen, so wird gleichzeitig die Auffassung des letzteren als Dianilid des Glutaconaldehyds gestützt, da die von Hantzsch⁶⁾ entdeckten Reactionen des »Chlordiketopentamethylens«

¹⁾ Dieckmann, diese Berichte **35**, 3201 [1902].

²⁾ Hantzsch, diese Berichte **20**, 2788 [1887]; **22**, 1262, 2834, 2838 [1889].

³⁾ Ince, diese Berichte **23**, 1478 [1890].

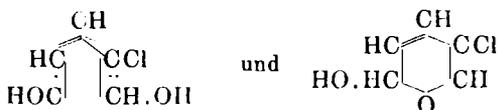
⁴⁾ Zincke, Ann. d. Chem. **333**, 296.

⁵⁾ Koenig, Journ. für prakt. Chem. [2] **69**, 105; **70**, 19.

⁶⁾ Hantzsch, diese Berichte **22**, 2834, 2838 [1889].

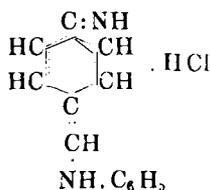
(Ueberführung in β -Chlorpyridin durch Einwirkung von Ammoniak, in Thiophenylaldehyd durch Schwefelwasserstoff) mit seiner Auffassung als α -Chlorglutaconaldehyd in bestem Einklang stehen¹⁾.

Für die Entscheidung zwischen der offenen und ringförmig geschlossenen Formel des α -Chlorglutaconaldehyds²⁾:



wurden neue Anhaltspunkte bisher nicht gewonnen.

In Bezug auf den von Zincke³⁾ mehrfach discutirten Zusammenhang der starken Färbung der Dianilide (besonders in Form ihrer Salze) mit der im Molekül enthaltenen Kette von Doppelbindungen sei bemerkt, dass schon der Zimmtaldehyd⁴⁾ mit Anilinchlorhydrat ein im Gegensatz zu dem farblosen, unbeständigen Benzaldehyd-Anilinchlorhydrat⁵⁾ ziemlich beständiges, intensiv gelbroth gefärbtes Additionsproduct bildet. Auch die starke Färbung von Salzen der Arylamincondensationsproducte des *p*-Amidobenzaldehyds⁶⁾ und *p*-Dimethylamidobenzaldehyds⁷⁾ hängt vermuthlich mit einer analogen Kette von Doppelbindungen zusammen, wie sie diesen Verbindungen in der chinoïden Form⁸⁾, wie z. B.:



zukommen würde.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 35, 3201 [1902].

²⁾ Ueber Benzoylirung unter Bildung eines *O*-Benzoylderivates, vergl. diese Berichte 37, 4645 Anm. [1904].

³⁾ Zincke, Ann. d. Chem. 330, 372; 333, 344; 338, 118.

⁴⁾ Ueber das gleichfalls gefärbte Methylanilinchlorhydrat, vergl. Zincke, Ann. d. Chem. 338, 133 Anm.

⁵⁾ Dimroth und Zoepferitz, diese Berichte 35, 934 [1902].

⁶⁾ R. Walther und O. Kausch, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 111.

⁷⁾ H. Weil, diese Berichte 27, 3317 [1894]; Guyot und Granderye, Compt. rend. 134, 550.

⁸⁾ Als analoges Condensationsproduct ist vermuthlich auch das rothe Chlorhydrat, das bei Einwirkung von Salzsäure auf *p*-Amidobenzaldehyd entsteht aufzufassen. (vergl. Gabriel und Herzberg, diese Berichte 16, 2002 [1883]).

Experimentelles.

Ueberführung des Ince'schen Dianilids in Phenyl- β -chlorpyridiniumchlorid.

1 g des Ince'schen Dianilidchlorhydrats¹⁾ wurde nach Zincke mit 10 Theilen Alkohol und 3 Theilen concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis die intensiv rothe Farbe der Lösung verschwunden war, und auf Zusatz von Wasser kein Farbstoff gefällt wurde. Der nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibende, bräunliche Rückstand wurde nach der von Zincke²⁾ gegebenen Vorschrift in etwa 10 Theilen verdünnter Salzsäure (1:10) aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren mit überschüssiger, kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung versetzt. Das sogleich in farblosen Krystallen ausfallende Quecksilberchloriddoppelsalz wurde durch Waschen mit kaltem Wasser von salzsaurem Anilin (das im Filtrat durch Diazotirung und Kuppelung mit *R*-Salz nachweisbar war) befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 134° erhalten. Das aus ihm durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrates gewonnene Phenylchlorpyridiniumchlorid bildet wie das Phenylpyridiniumchlorid, dem es in seinem Verhalten vollkommen gleicht, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, farblose Krystalle und wird aus seiner absolut-alkoholischen Lösung durch Aether abgeschieden. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als orangerother Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde es in orangerother Nadeln gewonnen, die bei 200–203° unter Zersetzung schmelzen.

0.1418 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1726 g CO₂, 0.0325 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 5 ccm N (15°, 708 mm). — 0.1926 g Sbst.: 0.0477 g Pt.

(C₁₁H₉NCl)₂PtCl₄. Ber. C 33.48, H 2.30, N 3.56, Pt 24.71.

Gef. » 33.20, » 2.56, » 3.55, » 24.77.

2. Ueberführung von β -Chlorpyridin in das Ince'sche Dianilid.

β -Chlorpyridin (aus Pyrrol nach Ciamician und Dennstedt³⁾ oder aus γ -Chloroiketopentamethylen⁴⁾ nach Hantzsch⁴⁾ gewonnen) konnte mit Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung nicht analog

¹⁾ Das Ince'sche Dianilidchlorhydrat löst sich ebenso wie nach Zincke (Ann. d. Chem. 333, 315) das Glutacondianilidchlorhydrat in concentrirter Schwefelsäure fast farblos auf. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich rothe Flocken des schwefelsauren Salzes aus. ²⁾ Ann. d. Chem. 333, 330.

³⁾ Diese Berichte 14, 1153 [1881]. ⁴⁾ Diese Berichte 22, 2835 [1889].

dem Pyridin¹⁾ in Reaction gebracht werden. Auch Bromcyan²⁾ scheint auf β -Chlorpyridin in ätherischer Lösung nur sehr langsam einzuwirken. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Bromcyan (1 Mol) und Anilin (2 Mol) auf die ätherische Lösung des β -Chlorpyridins entsteht fast momentan ein intensiv gelbroth gefärbter Niederschlag, der aber zum grössten Theil aus Anilinbromhydrat besteht und nur geringe Mengen des Ince'schen Dianilids (in Form des Bromhydrats) enthält. Ersetzt man das Anilin durch Anilinchlorhydrat und fügt dem Reactionsgemisch etwas Alkohol hinzu, so werden reichliche Mengen Dianilid erhalten, die aber eine schwer abtrennbare Beimengung zu enthalten scheinen. Die aus dem Farbstoff abgeschiedene Base zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die Eigenschaften des Ince'schen Dianilids und lieferte bei Behandlung mit alkoholischer Salzsäure (wie oben) das gleiche Phenylchlorpyridiniumchlorid, das aus dem Ince'schen Dianilid (aus »Chlordiketopentamethylen«) erhalten wurde. Sein Quecksilberchloriddoppelsalz schmolz bei 134°, sein Platinchloriddoppelsalz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 200–202° und den für das Phenylchlorpyridiniumchlorplatinat berechneten Platingehalt.

0.0810 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.0200 g Pt.

(C₁₁H₉NCl₂)₂PtCl₄. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.69.

Hrn. Dr. V. Hottenroth danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Mitarbeit bei diesen Versuchen.

283. W. Dieckmann: Ueber α -Aminoderivate der Adipinsäure, β -Methyl-adipinsäure und Pimelinsäure.

[Mitth. aus dem chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Durch Reduction der vor längerer Zeit beschriebenen α -Oximidoderivate³⁾ der Adipinsäure, β -Methyladipinsäure und Pimelinsäure wurden die entsprechenden α -Aminodicarbonsäuren⁴⁾ gewonnen und der vergleichenden Untersuchung in Bezug auf intramolekulare Lactambildung unterzogen. Sie vereinigen in sich die Eigenschaften von α - und δ - (resp. ϵ -) Aminocarbonsäuren.

¹⁾ Zinke, Ann. d. Chem. 333, 296.

²⁾ Vergl. Koenig, Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 105.

³⁾ Dieckmann, diese Berichte 33, 579 [1900]; Dieckmann und Groeneveld, diese Berichte 33, 599 [1600].

⁴⁾ Die α -Amidoadipinsäure ist inzwischen von S. P. L. Sørensen (Chem. Centralblatt 1903, II, 33) auf anderem Wege dargestellt und beschrieben worden.