

Wir wollen noch andere Verfahren für ihre Reinigung versuchen, aber auch gleichzeitig die Oxydation der methylierten Säure ausführen, um damit möglichst schnell noch mehr Licht in die Zusammensetzung dieser Substanz bringen zu können. Der eine von uns hat sich schon in dieser Richtung beschäftigt. Hoffentlich können wir bald über die Resultate eingehendere Mitteilungen machen.

Chem. Institut, Universität Tokyo.

638. N. J. Demjanow: Die Ringerweiterung bei den cyclischen Aminen mit der Seitenkette $\text{CH}_2\text{.NH}_2$.

Über den Alkohol aus dem Amin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

(Eingegangen am 28. Oktober 1907.)

Vor einigen Jahren habe ich gefunden, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die cyclischen Amine mit der Seitenkette $\text{CH}_2\text{.NH}_2$, eine Ringerweiterung stattfindet und neben Kohlenwasserstoffen sich Alkohole des nächst höheren Ringsystems bilden. So wurden von mir Cyclopentanol aus Tetramethylen-methylamin¹⁾, Suberylalkohol aus Hexamethylen-methylamin²⁾ und endlich Tetramethylenalkohol aus Trimethylen-methylamin erhalten, worüber ich schon im Jahre 1905 in einer Sitzung der Russisch. Physikalisch-chemischen Gesellschaft eine Mitteilung machte³⁾. In den oben zitierten ausführlichen Abhandlungen, die in russischer Sprache erschienen sind, habe ich auch meine Meinung über den Mechanismus dieser merkwürdigen Umlagerungen ausgesprochen. Dieselbe besteht darin, daß dabei bicyclische Verbindungen eine wichtige Rolle spielen. Hierbei wurde auch auf die Analogie dieser Erscheinungen mit der Reaktion von Buchner (Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol u. a.) hin-

¹⁾ Über die Produkte der Einwirkung salpetriger Säure auf Tetramethylenmethylamin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$. N. J. Demjanow u. S. N. Luschnikow, Journ. d. Russ. Physik.-chem. Gesellsch. **35**, 26 [1903].

²⁾ Über das Nitril der Hexamethylencarbonsäure, das Amin $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{.NH}_2$, und seine Isomerisation zu Suberylalkohol. N. J. Demjanow, ibidem **36**, 166 [1904].

³⁾ Über den Alkohol aus dem Amin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. N. J. Demjanow, ibidem **37**, 621 [1905].

gewiesen, wo sich ebenfalls die primär entstehenden Verbindungen unter Entwicklung von Stickstoff zersetzen und bicyclische Systeme sich bilden, die dann in Substanzen mit größeren Kohlenstoffringen übergehen. Ich habe auch auf die Möglichkeit hingewiesen, mit Hilfe der von mir entdeckten Reaktion einige interessante Verbindungen darzustellen: nämlich den Octomethylenalkohol und das nächste Homologe des Suberylalkohols. Die Bearbeitung dieses letzteren Themas wurde einem von meinen Schülern übergeben. Doch ehe wir zum Abschluß unserer Versuche kamen, erschien eine sehr interessante Abhandlung von Wallach¹⁾, in welcher dasselbe Thema bearbeitet wurde. Dieser Forscher erhielt sehr wertvolle Resultate, indem er teilweise meine Beobachtungen vervollständigte und zeigte, daß auch Pentamethylen-methylamin sich in Cyclohexanol umwandeln läßt, teilweise sie auch erweiterte, indem es ihm gelang, auf diesem Wege das Cyclooctanol aus Suberyl-methylamin zu erhalten. Auch in der Deutung des Mechanismus dieser Umwandlung kommt er zu derselben Meinung über die Rolle der bicyclischen Verbindungen, die von mir ausgesprochen wurde.

Die Reaktion der salpetrigen Säure auf das Amin

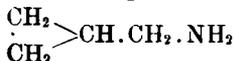


wurde zuerst von Dalle²⁾ studiert, der auf diese Weise den Alkohol $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ erhielt und seine Derivate darstellte. Dalle schrieb seinem

Alkohol die Strukturformel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zu, indem er schon

in der Darstellungsweise einen genügenden Grund dazu sah, und in der Nitrolsäurebildung aus dem entsprechenden Jodid nach Viktor Meyer einen Beweis für die primäre Natur des Alkohols fand. Erwägt man aber die Isomerisationserscheinungen, die ich bei den cyclischen Aminen mit den Seitenketten $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ konstatiert hatte, und den Umstand, daß die Anwesenheit primärer Nitroverbindungen die Pseudonitrolreaktion hindert, so mußte die Konstitution des Alkohols einer neuen Untersuchung, deren Resultate weiter unten angeführt sind, unterworfen werden.

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin



wurden etwa 30 g des Alkohols, Sdp. 122—124°, dargestellt. Das Phenylurethan des Alkohols wurde nach Umkrystallisieren aus heißem

1) Ann. d. Chem. **358**, 318 [1907].

2) Bull. Acad. Roy. Belgique **1902**, 36—79. ¹⁴/₃.

verdünntem Alkohol in Form von glänzenden Prismen erhalten, die in Alkohol und Äther sehr leicht löslich sind. Verschiedene, nach einander ausgeschiedene Portionen hatten nach dem Trocknen in vacuo über Schwefelsäure den Schmelzpunkt

I. 112—113°. II. 90—100° (nicht scharf). III. 78°.

In den Fraktionen I. und III. wurde der Stickstoffgehalt bestimmt:

I. 0.1831 g Sbst. (Schmp. bei 112—113°): 12.7 ccm N (19.4°, 741.7 mm). —
II. 0.2592 g Sbst. (Schmp. bei 78°): 17.32 ccm N (20°, 747.5 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N$. Ber. N 7.38. Gef. I. N 7.74, II. 7.52.

Da das Phenylurethan des reinen Trimethylen-carbinols bei 100—104° schmilzt¹⁾, und das Phenylurethan des Alkohols $\begin{array}{c} CH_2-CH.OH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$

(aus dem Amin $\begin{array}{c} CH_2-CH.NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$ oder bei der Elektrolyse der Tetramethylen-carbonsäure erhalten) bei 112—113° schmilzt, so ist die Anwesenheit des letzteren in dem Alkohol von Dalle sehr wahrscheinlich. Das Gemisch beider Phenylurethane schmilzt bei etwa 80°.

Oxydation des Alkohols.

Der Alkohol wurde mit Chromsäure und Schwefelsäure in wäßriger Lösung oxydiert, das neutrale Oxydationsprodukt durch die Bisulfidverbindung gereinigt und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat der Destillation unterworfen. Bei der ersten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten.

I. 87—91°. III. 94—100°, Hauptfraktion.
II. 91—94°. IV. 100—110°.

Bei abermaliger Destillation siedete die Hauptfraktion (hauptsächlich) bei 99—101° und stellte eine wasserhelle Flüssigkeit dar.

$d_{16.5}^{16.5} = 0.9332$. $(n_D^{16.5} = 1.4284$.

Mol.-Ref. Ber. C_4H_6O 18.69. Gef. C_4H_6O 19.31.

Das Oxydationsprodukt enthielt eine bedeutende Menge des Aldehyds $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array} \cdot COH$, da es beim Erwärmen mit Wasser und Silberoxyd das Silbersalz der Trimethylen-carbonsäure gab.

0.1749 g Sbst.: 0.0977 g Ag.

$C_4H_6O_2Ag$. Ber. Ag 65.95. Gef. Ag 65.91.

Daß aber das Oxydationsprodukt des Alkohols außer Trimethylenaldehyd noch Ketotetramethylen enthielt, wurde durch die Untersuchung des Semicarbazons bewiesen, welches durch Extraktion mit

¹⁾ Siehe Demjanow und Fortunatow, Über Trimethylenalkohol usw., S. 4397.

Äther in zwei Semicarbazone sich zerlegen ließ, wie folgende Versuche zeigen:

1. 2 g trocknen Semicarbazons wurden fein gepulvert und in einem Kölbchen mit abgeschliffenem Glasstöpsel mit 25 ccm trockenem reinem Äther geschüttelt und während 48 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Lösung in ein gewogenes Kölbchen filtriert (der Niederschlag mit 10 ccm Äther gewaschen), abdestilliert und der Rückstand gewogen. Nach der ersten Extraktion gingen in die ätherische Lösung 0.96 g, nach der zweiten nur 0.05 g über. Die in die ätherische Lösung übergegangene Substanz wurde durch Hinzufügen von Pentan zur alkoholischen Lösung in flachen, glänzenden Prismen erhalten, die bei 125—126° schmolzen. Der in Äther nicht lösliche Rückstand wurde nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in Blättchen erhalten, die den Schmp. 202.5° hatten.

2. 1.7 g trocknen Semicarbazons wurden mit Äther im Soxhletschen Apparat 3 Stunden extrahiert. Der Rückstand wog 1.25 g und hatte einen Schmp. über 180°. Die Extraktion wurde noch einige Zeit fortgesetzt und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert: Blättchen, Schmp. 202°.

I. 0.0527 g Subst. (Schmp. 126°): 15 ccm N (19°, 745 mm). — II. 0.0522 g Subst. (Schmp. 202°): 15.4 ccm N (21.5°, 752 mm).

$C_5H_9ON_3$. Ber. N 33.07. Gef. N I. 33.02, N II. 33.21.

Auf diese Weise ist bewiesen, daß das Oxydationsprodukt des Alkohols von Dalle zwei verschiedene Semicarbazone bildet, von welchen eines mit dem Schmp. 126°, das Semicarbazon des Aldehyds $\begin{matrix} CH_2 \\ > \\ CH_2 \end{matrix} CH \cdot COH$, das andere mit dem Schmp. 202° das Semicarbazon des Ketotetramethylens ist, welches letzteres nach den Angaben von N. M. Kijner¹⁾ bei derselben Temperatur schmilzt und auch in den anderen Eigenschaften ganz ähnlich ist; hiervon konnten wir uns überzeugen, nachdem wir den Alkohol $\begin{matrix} CH_2-CH.OH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ aus dem Amin $\begin{matrix} CH_2-CH.NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ nach Perkin²⁾ erhalten und aus dem Oxydationsprodukt desselben das Semicarbazon dargestellt hatten.

Oxydation des Alkohols mit Salpetersäure.

Der Alkohol wird leicht durch Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, spez. Gewicht 1.4, 1 Vol. Wasser) oxydiert. Nach dem Abdampfen der Lösung bis auf geringes Volum schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die, von der Mutterlauge auf poröser Platte befreit, bei 184° schmolzen. Beim Erwärmen der Krystalle in Proberöhrchen scheidet

¹⁾ Kijner, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 924 [1907].

²⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 65, 958.

sich Wasser aus, und es bildet sich ein Sublimat von flachen, strahligen Prismen, die bei 116° schmelzen. Reines Bernsteinsäure-Anhydrid schmilzt bei 119°. Erwärmt man die bei 184° schmelzende Säure mit Phenylhydrazin, so tritt eine heftige Reaktion ein, und nach Hinzusetzen von Eisessig scheiden sich glänzende Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig den Schmp. 212° aufweisen, wie das Diphenylhydrazid der Bernsteinsäure. Alle diese Reaktionen beweisen, daß das Oxydationsprodukt des Alkohols aus $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ hauptsächlich aus Bernsteinsäure besteht (neben wenig Oxalsäure). Aus 1 g Alkohol wurden 0,52 g Bernsteinsäure erhalten. — Aus diesen Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auch beim Trimethylenring eine Ringerweiterung stattfindet.

Petrovskoje-Rasumovskoje. 20. Oktober.

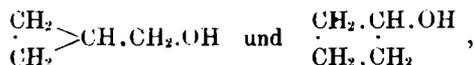
694. N. J. Demjanow und K. Fortunatow:
Über den Trimethylenalkohol und Trimethylenaldehyd.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Der Alkohol $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ wurde zuerst von Dalle und Henry erhalten; jedoch bewies N. Demjanow, daß der von Dalle durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amin,



erhaltene Alkohol keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von zwei Alkoholen:



war. Wir unternahmen also eine Darstellung des reinen Trimethylenylcarbinols auf anderem Wege: nämlich durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Trimethylen-carbonsäureester nach Bouveault und Blanc.

In vier Portionen wurden je 20,3 g reiner Trimethylcarbonsäureesters mit 60 g absolutem Äthylalkohol verdünnt, durch einen Tropftrichter in einen mit langem Kühler verbundenen Kolben zu 25 g Natrium (in Stückchen) hinzugefügt und auf dem Bade aus Wood-