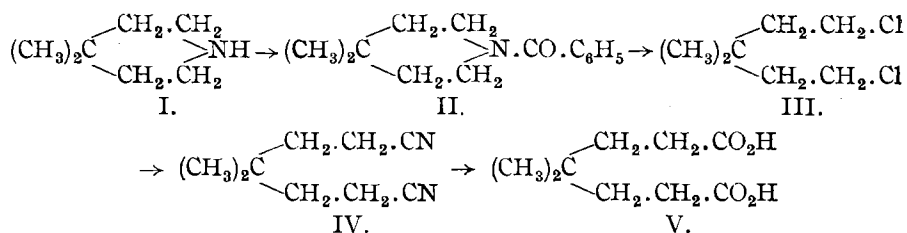


## 210. Gust. Komppa: Über $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-pimelinsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 5. April 1929.)

Schon vor längerer Zeit habe ich<sup>1)</sup> durch Reduktion des  $\beta, \beta$ -Dimethyl-glutarsäure-imids mit Natrium und Alkohol das  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-piperidin (I) mit ziemlich guter Ausbeute erhalten. Aus dem letzteren stellte ich dann vor 8 Jahren, unter Benutzung der v. Braunschen Phosphorpentachlorid-Reaktion, das  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-pentamethyldichlorid (III), und daraus mit Kaliumcyanid das entsprechende Dicyanid, das  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-pimelinsäurenitril (IV), her. Durch Verseifen des Nitrils mit konz. Salzsäure gewann ich dann die bis dahin unbekannte  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-pimelinsäure (V):



Das dimethylierte Piperidin gab bei der v. Braunschen Reaktion leider eine weniger gute Ausbeute an Dichlorid, als das gewöhnliche Piperidin.

Um die erhaltene Dimethyl-pimelinsäure etwas näher zu charakterisieren, wurden aus ihr das Dianilid und das Diamid dargestellt.

### Beschreibung der Versuche.

*N*-Benzoyl- $\gamma, \gamma$ -dimethyl-piperidin (II).

7 g Dimethyl-piperidin-Chlorhydrat wurden mit 7 g Benzoylchlorid bei Anwesenheit von etwas überschüssigem Alkali geschüttelt. Da die Reaktion ziemlich heftig ist, muß man mit kaltem Wasser kühlen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung sowohl mit Sodalösung, als auch mit verd. Salzsäure gut gewaschen, dann getrocknet und destilliert. Nach dem Absieden des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl, das beim Stehen oder Abkühlen nicht erstarrte, im Vakuum destilliert.

Sdp.<sub>10</sub> 174—177°;  $d_4^{16.5} = 1.0511$ ,  $n_D^{16.5} = 1.54534$ ; Mol.-Refrakt. ber. 65.5, gef. 65.3.

0.1220 g Sbst.: 0.3474 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NQ. Ber. C 77.42, H 8.76. Gef. C 77.66, H 8.71.

$\gamma, \gamma$ -Dimethyl-pentamethyldichlorid (III)

wurde aus der Benzoylverbindung durch Erlüthen mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid nach der von J. v. Braun<sup>2)</sup> angegebenen Methode dargestellt. Das so erhaltene ölige, mit Wasser gewaschene Destillat besteht natürlich aus einem Gemisch von Benzonnitril mit dem gewünschten Dichlorid und konnte ohne weiteres zur Darstellung des Nitrils gebraucht werden.

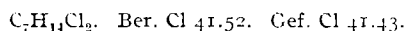
<sup>1)</sup> G. Komppa, Annal. Acad. scient. Fennic. C. 1912, I 1472.

<sup>2)</sup> B. 37, 2916 [1904].

Zur Darstellung des reinen Dichlorids wurde das Gemisch etwa 40 bis 50 Stdn. mit konz. Salzsäure unter Hinzufügen von etwas Alkohol gekocht, dann mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung durch Waschen mit Sodalösung von der entstandenen Benzoesäure befreit. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Dichlorid zuerst mit Wasserdampf und dann im Vakuum destilliert. Es siedete bei  $58-59^{\circ}$  (8 mm). Ausbeute jedoch nur ca. 30%.

$$d_4^{15} = 1.0917, n_D^{15} = 1.48990; \text{ Mol.-Refrakt. ber. } 44.26, \text{ gef. } 44.30.$$

0.2100 g Subst. verbrauchten nach der Stepanowschen Methode 15.8 ccm  $1/10$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .



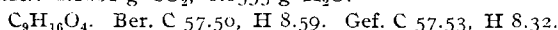
#### $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-pentamethyldicyanid (IV).

3 g der obigen Mischung von Dimethyl-pentamethyldichlorid und Benzonnitril wurden in alkoholisch-wässriger Lösung mit 1.4 g Kaliumcyanid auf dem Wasserbade etwa 48 Stdn. gekocht. Dann wurde zuerst der Alkohol abdestilliert und aus dem zurückgebliebenen braunen Öl das Benzonnitril und das möglicherweise noch unverändert gebliebene Dichlorid mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das im Kolben zurückgebliebene Dicyanid wurde erschöpfend mit Äther, worin es ziemlich schwer löslich ist, ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und eingedunstet. Das hierbei zurückgebliebene feste Dicyanid wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt. Es schmilzt bei  $123^{\circ}$  und bildet schöne, flache Schuppen. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

#### $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-pimelinsäure (V).

Das Dinitril wurde durch 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure (spez. Gew. 1.19) im zugeschmolzenen Rohr auf  $120^{\circ}$  verseift. Die entstandene weiße Krystallmasse wurde abgesaugt und die Mutterlauge konzentriert, wodurch noch etwas Säure gewonnen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhielt man schöne, diamantglänzende, flache Nadeln, die bei  $83^{\circ}$  schmolzen. Ausbeute ca. 85%.

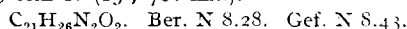
0.0475 g Subst.: 0.1002 g  $\text{CO}_2$ , 0.0353 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



0.0500 g Säure verbrauchten 5.15 ccm  $1/10$ -n. Kalilauge; berechnet für eine 2-basische Säure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ : 5.30 ccm.

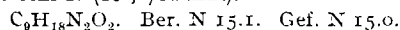
Das Dianilid der Säure wurde aus dem rohen Säurechlorid und Anilin auf die gewöhnliche Weise dargestellt. Es bildet weiße Kryställchen, die bei  $165^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Petroläther und Wasser dagegen nicht löslich sind.

0.1406 g Subst.: 9.9 ccm N ( $15^{\circ}$ , 768 mm).



Das Diamid der Säure wurde auf ähnliche Weise mit konz. Ammoniak dargestellt. Es ist eine weiße, krystallinische Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Benzol löslich, in Chloroform dagegen unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei  $176^{\circ}$ .

0.0930 g Subst.: 12.0 ccm N ( $16^{\circ}$ , 762 mm).



Bei der Ausführung der Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe des Dipl.-Ingenieurs M. Takolander.