

180. Otto Mohr: Eine Synthese der $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren.

[Mittheilung aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1901.)

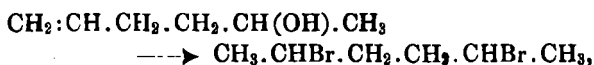
In Folge einer Veröffentlichung J. Hamonet's ¹⁾: »Ueber das 1.4-Dibrom- und Dijod-Butan: eine neue Synthese der Adipinsäure«, sehe ich mich veranlasst, schon jetzt kurz über eine Synthese der von Zelinsky ²⁾ durch Einwirkung von Aethylendibromid auf die Natriumverbindung des α -Cyanpropionsäureesters und Verseifung des Reactionsproductes unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung erhaltenen $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren zu berichten, obgleich die Arbeit in einzelnen Punkten noch der Vervollständigung bedarf.

Gelegentlich einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit, die ich im Auftrage von J. Wislicenus ausgeführt habe, war es gelungen, aus 2.5-Dibromhexan, erhalten

a) durch Bromwasserstoffanlagerung an Diallyl:

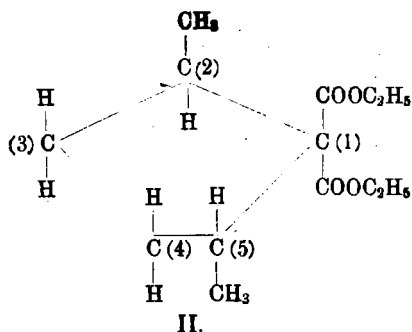
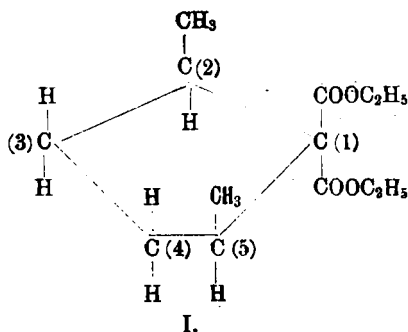


b) durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Methylbutallylcarbinol:



neben dem von Demjanoff ³⁾ dargestellten 2.5-Dibromhexan (Schmp. 38.2°) noch eine flüssige Modification (Sdp. 94° unter 13–14 mm Druck) dieser Verbindung zu isoliren, die auch in einem Kältgemisch von Aether und festem Kohlensäureanhydrid nicht erstarrte.

Bei der Condensation mit Dinatriummalonsäureester lieferte nun das 2.5-Dibromhexan vom Schmp. 38.2° fast ausschliesslich *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-Dicarbonsäureester (I.), während aus der flüssigen Modification in weit überwiegender Menge (über 90 pCt.) *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-Dicarbonsäureester (II.) entsteht.



¹⁾ Compt. rend. 132, 345 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 24, 3997 u. ff. [1891].

³⁾ Chem.-Zeitg. 1890, 145; Centr.-Blatt 1890, I, 521.

Unter der Voraussetzung, dass für das nach seiner Constitution der Weinsäure analog zusammengesetzte 2.5-Dibromhexan die Weinsäureisomerieverhältnisse gelten, lässt sich leicht zeigen, dass ein der *meso*-Weinsäure analog constituirtes 2.5-Dibromhexan bei der Condensation mit Dinatriummalonsäureester ein Derivat des *cis-cis*-Dimethylcyclopentans liefern muss, während das racemische Gemisch der optisch-activen Dibromide ein Derivat des *cis-trans*-Dimethylcyclopentans ergeben wird.

Es wurde nun beabsichtigt, von den beiden 2.5-Dibromhexanen über die Nitrile getrennt zu den beiden $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren vom Schmp. 140–141¹⁾ und Schmp. 74–76²⁾ zu gelangen, die Zelinsky ¹⁾ als Gemisch beim Verseifen des Condensationsproductes aus Aethylen-dibromid und α -Cyanpropionsäureester erhalten hatte, und so einen Beitrag zur Constitutionsaufklärung dieser Säuren zu liefern. Auf dem eingeschlagenen Wege ist das erwünschte Ziel nicht erreicht worden; aus beiden Dibromhexanen erhielt ich dasselbe Gemisch beider Dimethyladipinsäuren.

Experimenteller Theil.

Nach einigen orientirenden Vorversuchen wurde zunächst

A. die Condensation von flüssigem Dibromhexan mit Cyankalium

in folgender Weise vorgenommen:

60 g reines Cyankalium einerseits wurden in möglichst wenig Wasser, 100 g flüssiges Dibromhexan andererseits in absolutem Alkohol gelöst, beide Lösungen vermischt und durch Zugabe von Wasser resp. Alkohol etwa ausgeschiedenes Cyankalium resp. Dibromid wieder in Lösung gebracht. Nach vierstündigem Erhitzen in Druckflaschen bei Wasserbadtemperatur hatten sich reichliche Mengen Bromkalium abgeschieden. Nach dem Abfiltriren vom Bromkalium wurde die Hauptmenge des Alkohols im Vacuum abdestillirt.

Durch sorgfältiges Fractioniren des abdestillirten, intensiv riechenden Alkohols gelingt es, den riechenden Bestandtheil in den letzten Antheilen der Destillation derart anzureichern, dass sich durch Wasser daraus eine geringe Menge intensiv, nicht unangenehm riechenden Oels abscheiden lässt, das, mit Natrium erhitzt, starke Stickstoffreaction giebt und sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz einer oder mehrerer, mit Wasserdampf flüchtiger Säuren überführen lässt, die in alkalischer Lösung Permanganat sofort entfärben.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3997 [1891].

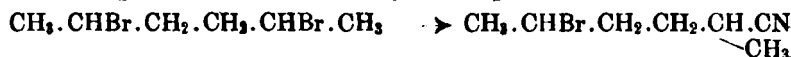
Zu welcher oder welchen später zu beschreibenden Säuren das oder die unzweifelhaft vorliegenden Nitrile gehören, war bei der höchst geringen Substanzmenge nicht möglich festzustellen.

Die bei weitem grösste Menge der Nitrile blieb im Destillationsrückstand und wurde ohne weitere Reinigung durch mehrstündiges Kochen mit 20-proc. alkoholischer Kalilauge verseift.

Nach beendigter Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibenden Kaliumsalze in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Durch Extrahiren mit Aether im Hagemann'schen Apparat, Trocknen und Verjagen des Aethers liessen sich die Säuren als krystalline Krusten isoliren, die mit stechend riechendem Oel durchtränkt waren. Dieses Säuregemisch wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

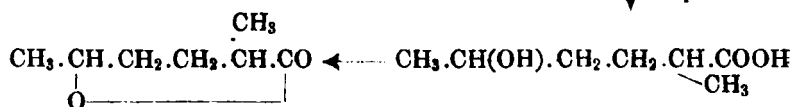
1. Mit Wasserdampf flüchtige Säuren.

Mit den Wasserdämpfen war ein saures Oel flüchtig, das beim starken Abkühlen einen krystallinen Körper fallen liess. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus leicht siedendem Petroläther schmolz der Körper bei 58—59°. Die schwach aromatisch riechende Substanz war in Wasser zwar langsam, aber ziemlich reichlich löslich und ertheilte diesem saure Reaction. In organischen Lösungsmitteln war sie leicht löslich. Diese Lösungen entfärbten Brom nicht. Auch die mit Natriumcarbonat übersättigte wässrige Lösung entfärbte Permanganat nicht sofort. Durch Erwärmen von 0.8 g Substanz mit überschüssigem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlendioxyd wurde beim Eindampfen des klaren Filtrates ein strahligh krystallines Baryumsalz erhalten, das in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich war. Die Analyse der Substanz, Schmp. 58—59°, und ihres Baryumsalzes ergab, dass in dem Körper ein Lacton vorlag, das seiner Entstehung nach nur ein α -Methyl- δ -Caprolacton sein kann:



2.5-Dibromhexan

α -Methyl- δ -Bromcapronitril



α -Methyl- δ -Caprolacton

α -Methyl- δ -Oxycapronsäure.

0.1530 g Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.1316 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 0.2496 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.58, H 9.44.

Gef. » 65.38, 65.45, » 9.62, 9.41.

Der Baryumgehalt des oben erwähnten Baryumsalzes stimmte für α -methyl- δ -oxycaprinsaures Baryum:

0.1925 g Sbst.: 0.1051 g BaSO₄. — 0.1570 g Sbst.: 0.0858 g BaSO₄.

(C₇H₁₃O₃)₂Ba. Ber. Ba 32.14. Gef. Ba 32.14, 32.17.

Es hat demnach bei der Bildung dieses Lactons nur ein Molekül Cyankalium auf ein Molekül Dibromid eingewirkt.

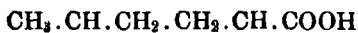
Die vom auskrystallisirten Lacton abgesaugten Oele wurden, damit sie von etwa noch in Lösung befindlichem Lacton befreit würden, mit kalter Natriumcarbonatlösung geschüttelt, ausgeäthert und die erhaltene, lactonfreie Natriumsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die in Freiheit gesetzten Säuren wieder in Aether aufgenommen.

Nach dem Verdunsten des Aethers verblieb ein stechend riechendes Oel, das zwischen 220–250° siedete und in Chloroformlösung Brom, sowie in alkalisch-wässriger Lösung Permanganat sofort entfärbte. Die nächstliegende Annahme, dass in dem sauren Oel eine α -Methylhexensäure vorläge, erwies sich nach der Analyse als unhaltbar. Nun hat Butlerow¹⁾ gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Cyankaliumlösung auf tertiäres Butyljodid neben geringen Mengen des Nitrils der Trimethylessigsäure in der Hauptsache Isobutylen und tertiärer Butyl-Aethyl-Aether entstehen. Geht die Reaction des alkoholischen Cyankaliums mit 2.5-Dibromhexan in analoger Weise vor sich, so müssten sich Nitrile bilden, die bei der Verseifung folgende Säuren liefern würden:



$\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäure

α -Methyl- $\delta\gamma$ (?)-Hexensäure



α -Methyl- δ -Aethoxy- η -Hexylsäure,

wobei die Frage nach der Lage der Doppelbindung in der α -Methylhexensäure offen bleiben muss.

Die $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäure kommt als nicht mit Wasserdämpfen flüchtig nicht in Betracht, die procentuale Zusammensetzung der beiden anderen ist:

C₇H₁₃O₂. Ber. C 65.58, H 9.44.

C₉H₁₈O₃. » » 62.02, » 10.42.

Gef. » 63.11, » 10.22.

0.1526 g Sbst.: 0.3581 g CO₂, 0.1394 g H₂O.

0.1530 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 10.00 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

C₇H₁₂O₂. Ber. 11.94 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH. } Gef. 10.00 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.
C₉H₁₈O₃. » 8.79 » » }

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 322 [1873].

Diese Zahlen sprechen also für ein Gemisch beider Säuren; leider gestattete die geringe Menge Material keinen Trennungsversuch. War das Vorhandensein einer ungesättigten Säure durch das Verhalten des sauren Oels gegen Brom und Permanganat erwiesen, so liess sich das Vorhandensein einer Aethoxygruppe auf folgendem Wege nachweisen: ca. 0.2 g des Oels wurde mit 5 ccm Wasser und 1.5 ccm verdünnter Schwefelsäure 5 Stunden lang im Rohr auf 170–180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Uebersättigen mit Natriumcarbonat der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; in den ersten Antheilen des Destillates liess sich alsbald das Vorhandensein von Aethylalkohol durch den Eintritt der Jodoformreaction sehr deutlich nachweisen.

2. Mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren.

Das Hauptproduct der Verseifung der Nitrile aus flüssigem Dibromhexan und Cyankalium waren mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren. Wider Erwarten wurde kein einheitliches Product erhalten, sondern ein Gemisch zweier Säuren, das sich durch Combination folgender Methoden:

1. fractionirtes Umkrystallisiren aus Wasser,
2. Ausziehen des Säuregemisches mit ungenügenden Mengen kalten Wassers oder Aethers, wobei in der Hauptsache niedrig schmelzende Säure in Lösung ging, und
3. fractionirtes Ausfällen der ätherischen Säurelösung mit hochsiedendem Petroläther

in seine Componenten zerlegen liess:

in eine Säure vom Schmp. 143.5° und in eine solche vom Schmp. 75–77°.

Beide waren zu ungefähr gleichen Theilen in der Rohsäure vorhanden und erwiesen sich als identisch mit den von Zelinsky ¹⁾ dargestellten und beschriebenen $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren:

Säure vom Schmp. 143.5°. 0.2252 g Sbst.: 0.4565 g CO₂, 0.1662 g H₂O. —
Säure vom Schmp. 75–77°. 0.1662 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.1219 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.10.

Gef. » 55.27, 55.09, » 8.26, 8.20.

B. Condensation von 2.5-Dibromhexan (Schmp. 38.2°) mit Cyankalium.

Ganz in derselben Weise wie die Condensation des flüssigen Dibromhexans wurde die der festen Modification mit Cyankalium vorgenommen. Auch hier wurden durch Verseifung der Reactionsproducte Säuren erhalten, die mit Wasserdampf flüchtig waren, und solche, die es nicht waren.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3997 [1891].

1. Mit Wasserdampf flüchtige Säuren.

Auch hier liess sich aus den sauren Oelen, die bei 90–100 mm Quecksilberdruck bei 150–180° siedeten, durch Abkühlen ein bei 58–59° schmelzender Körper isoliren, der nach Krystallform (langgestreckte Prismen des rhombischen Systems), Schmelzpunkt, Verhalten zu Lösungsmitteln identisch war mit dem α -Methyl- δ -Caprolacton, das unter den Verseifungsproducten der Nitrile aus flüssigem Dibromhexan und Cyankalium aufgefunden worden war.

Die lactoufreien, öligen Säuren entfärbten ebenfalls Brom und Permanganat und spalteten beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Rohr Aethylalkohol ab; sie scheinen demnach, wie auch nach den Analysen Zahlen, ein Gemisch von α -Methylhexensäure und α -Methyl- δ -Aethoxy- n -Hexylsäure zu sein, gerade so wie die Säuren aus flüssigem Dibromhexan.

0.1876 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.1821 g Sbst.: 0.4185 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

C ₇ H ₁₂ O ₂ .	Ber. C 65.58,	H 9.44.
C ₈ H ₁₈ O ₃ .	» » 62.02,	» 10.42.
Gef. »	62.71, 62.68,	» 10.04, 9.98.

2. Mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren.

Die Hauptmenge der erhaltenen Säuren war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erwies sich als dasselbe Isomerengemisch von hoch schmelzender Säure, Schmp. 143.5°, und niedrig schmelzender Säure, Schmp. 75–77°, wie es aus flüssigem Dibromhexan erhalten worden war. Die wie vorher getrennten Isomeren ergaben bei der Analyse die für Dimethyladipinsäure theoretisch geforderten Werthe:

Säure vom Schmp. 143.5°. 0.1945 g Sbst.: 0.3918 g CO₂, 0.1425 g H₂O. — Säure vom Schmp. 75–77°. 0.1973 g Sbst.: 0.3983 g CO₂, 0.1421 g H₂O.

C ₈ H ₁₄ O ₄ .	Ber. C 55.14,	H 8.10.
Gef. »	54.94, 55.06,	» 8.19, 8.06.

Silbersalz der Säure vom Schmp. 143.5°. 0.2553 g Sbst.: 0.2349 g CO₂, 0.0750 g H₂O, 0.1408 g Ag. — Silbersalz der Säure vom Schmp. 75–77°. 0.1716 g Sbst.: 0.1554 g CO₂, 0.0503 g H₂O, 0.0951 g Ag.

C ₈ H ₁₂ O ₄ Ag ₂ .	Ber. C 24.74,	H 3.12,	Ag 55.64.
Gef. »	25.09, 24.70,	» 3.29, 3.28,	» 55.15, 55.42.

Die Silbersalze beider Säuren wurden durch Fällung einer Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat gewonnen. Die Ammoniumsalze liessen sich als krystalline, in Wasser enorm leicht lösliche Massen durch Fällung der ätherischen Säurelösung mit alkoholischem Ammoniak darstellen.

C. Umlagerung der beiden $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren
in einander.

Zelinsky¹⁾ hat in seiner mehrfach erwähnten Abhandlung gezeigt, dass die niedrig schmelzende Dimethyladipinsäure durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure in die hochschmelzende Modification umzulagern ist.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich derselbe Effect erzielen lässt, wenn man die Dimethyladipinsäure vom Schmp. 75–77° mit etwas Ammoniak und Wasser oder auch mit Wasser allein längere Zeit im Rohr erhitze. In allen Fällen war die niedrig schmelzende Säure zum grossen Theil in die hoch schmelzende umgelagert, nie jedoch war die Umlagerung eine vollständige.

Auf der anderen Seite gelang auch eine partielle Umlagerung der hoch schmelzenden Säure in die niedrig schmelzende. Nach Erhitzen der Säure vom Schmp. 143.5° mit Wasser und geringen Mengen Basen, wie Ammoniak, Piperidin, Anilin, aber auch mit Wasser allein, war dieselbe zum Theil in niedrig schmelzende Säure umgelagert, wenn auch der umgelagerte Antheil bedeutend geringer war, als bei den Umlagerungsversuchen mit niedrig schmelzender Säure.

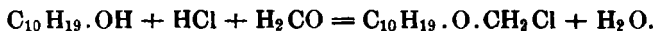
131. Edgar Wedekind: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Das Menthol reagirt unter dem Einfluss von Mineralsäuren ausserordentlich leicht mit Formaldehyd unter Austritt von Wasser: der secundäre Alkohol wird in ätherartige Verbindungen übergeführt, welche sich sowohl ihrer Zusammensetzung nach, als auch auf Grund ihrer verschiedenen Beständigkeit wesentlich von einander unterscheiden.

Lässt man nämlich die Einwirkung bei Gegenwart von Salzsäuregas vor sich gehen, so addiren sich — nach erfolgter Sättigung des vorhandenen Wassers mit gasförmiger Salzsäure — zunächst je eine Molekel Chlorwasserstoff und Formaldehyd an eine Molekel Menthol unter Abspaltung von Wasser, und zwar im Sinne folgender Gleichung:



Das erhaltene Product — ein gechlorter Methylmenthyläther — ist ein an der Luft rauchendes Oel, welches durch Wasser in seine drei Componenten rückwärts zerlegt wird. Die Empfindlichkeit dieses durch seine physikalischen Eigenschaften wohlcharakterisirten Körpers

¹⁾ Diese Berichte 24, 4004 [1891].