

hiesigen Laboratorium mit der Ausarbeitung dieses Gebiets beschäftigt ist, hat auf diese Weise eine ganze Reihe sehr interessanter Resultate erhalten, welche demnächst veröffentlicht werden sollen.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche, welche in dieser und in den folgenden zwei Abhandlungen skizzirt sind, hoffe ich im Laufe des Winters in dem Journal of the Chemical Society zu publiciren.

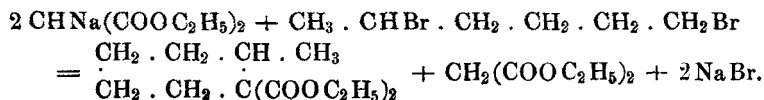
433. E. Haworth und W. H. Perkin jun.: Synthese der Pentamethylencarbonsäure, der Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und der Azelaïnsäure.

(Vorläufige Mittheilung a. d. Chem. Laborat. d. Owens College, Manchester.)

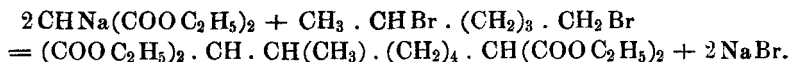
(Eingegangen am 9. August.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit P. C. Freer die Einwirkung von Methylpentamethylendibromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, auf Natriummalonsäureäther untersucht und gefunden, dass die Reaction in zwei wesentlich verschiedenen Richtungen verläuft.

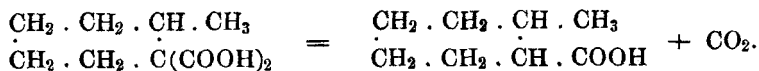
Im ersten Falle bildet sich Methylhexamethylendicarbonsäureäther nach der Gleichung:



Im zweiten Falle reagirt ein Molekül Methylpentamethylendibromid mit zwei Molekülen Natriummalonsäureäther unter Bildung von Isoheptantetracarbonsäureäther:



Der Methylhexamethylendicarbonsäureäther giebt bei der Verseifung die entsprechende Dicarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 200° glatt in Kohlensäure und Methylhexamethylencarbonsäure (Hexahydro-*o*-toluylsäure) zerfällt:



In ähnlicher Weise entsteht aus dem Isoheptantetracarbonsäureäther bei der Verseifung und Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure die Methylazelaïnsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 202 und 216.

Die Hexahydro-*o*-toluylsäure ist noch nicht direct aus der Toluylsäure erhalten, wohl aber hat Aschan in neuerer Zeit (Ann. d. Chem. 271, 260) die Benzoësäure in Hexahydrobenzoësäure (Hexamethylen-carbonsäure) übergeführt. Es schien uns daher von Interesse, auch diese Säure womöglich synthetisch darzustellen. Das Pentamethylen-dibromid, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, welches zu dieser Synthese nöthig ist, haben schon Gustavson und Demjanoff¹⁾ aus Pentamethylen-diamin durch Ueberführung in das Pentamethylenglykol (mittels Silbernitrat) und nachherige Behandlung mit Bromwasserstoffsäure dargestellt.

Herr Demjanoff hat, wie er uns mittheilte, bereits einige Versuche über die Einwirkung dieses Bromids auf Malonsäureäther angestellt; auf die weitere Verfolgung seiner Versuche hat er aber verzichtet und uns in der bereitwilligsten Weise das Thema überlassen, sowie die von ihm erhaltenen Resultate zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm zu grossem Dank verpflichtet sind.

Um das Pentamethylen-dibromid in grösseren Quantitäten darzustellen, haben wir genau nach den Angaben von Gustavson und Demjanoff gearbeitet. Die Darstellung ist aber sehr mühsam und die Ausbeute nach unseren Erfahrungen eine sehr schlechte. Bei der Bearbeitung von ca. 1500 g Trimethylenbromids, welche mehr als 3 Monate in Anspruch nahm, haben wir nur 80 g des Bromids erhalten, und alle Versuche, die Darstellungsmethode zu verbessern, waren erfolglos.

Das Studium der Einwirkung dieses Bromids auf Natriummalonsäureäther hat zu sehr merkwürdigen Resultaten geführt, welche beweisen, wie wir glauben, dass dieses Bromid keineswegs aus reinem Pentamethylen-dibromid besteht, sondern wenigstens 60 pCt. von Tetramethylen-dibromid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, enthält.

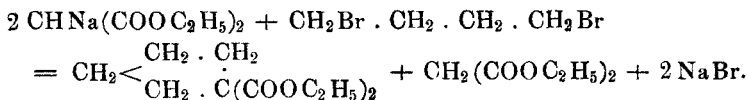
Wie dieses Bromid aus dem Pentamethylen-diamin entsteht, ist allerdings räthselhaft und wird wohl erst dann verständlich, wenn die Einwirkung von Silbernitrit auf diese Base, welche jedenfalls sehr verwickelter Art ist, genau verfolgt worden ist.

Die Einwirkung des Bromids auf Natriummalonsäureäther verläuft sehr leicht und quantitativ, und das Product lässt sich nach wiederholtem Fractioniren in zwei Hauptfractionen, 240—250^o (760 mm) und 270—275^o (50 mm), theilen.

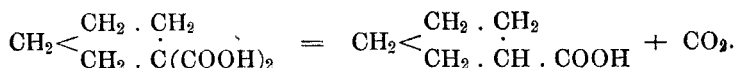
Die erste Fraction giebt bei der Verseifung als Hauptproduct eine bei etwa 185^o schmelzende Säure, welche aus Wasser sehr schön krystallisirt und bei der Analyse Zahlen giebt, die mit der Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ ganz scharf übereinstimmen: eine Formel, welche durch die Analyse des Silbersalzes, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_4$, noch bestätigt wurde.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 39, 542.

Diese Säure ist also nicht die erwartete Hexamethylendicarbonsäure, $C_8H_{12}O_4$; sie enthält CH_2 weniger wie diese und muss daher als eine Pentamethylendicarbonsäure aufgefasst werden, welche durch die Einwirkung von Tetramethyldibromid auf Natriummalonsäure entsteht:



In Sodalösung ist die Säure bei gewöhnlicher Temperatur indifferent; bei der Destillation wird sie leicht zersetzt; unter Entwicklung von Kohlensäure destillirt ein farbloses, stark nach Valeriansäure riechendes Oel, welches constant bei $214-215^0$ siedet, gegen Permanganat beständig ist und bei der Analyse Zahlen giebt, die scharf mit der Formel $C_6H_{10}O_2$ stimmen. Das Silbersalz, welches wiederholt analysirt worden ist, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_9AgO_2$. Die Bildung dieser Säure erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:



Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Pentamethencarbonsäure, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOH} \end{array}$, welche Wislicenus und Gärtner¹⁾ aus dem Ketopentamethylen dargestellt haben, und welche auch bei $214-215^0$ siedet. Um diesen Punkt zu entscheiden, hoffen wir später die Gelegenheit zu haben, die beiden Substanzen direct vergleichen zu können.

Hexahydrobenzoësäure (Hexamethylencarbonsäure). Dampft man die verschiedenen Mutterlaugen der rohen Pentamethylendicarbonsäure auf dem Wasserbad ein, so bekommt man einen dunkelgefärbten Syrup, welcher beim längeren Stehen nur zum Theil krystallisirt. Bei der Destillation dieses trocknen Rückstandes erhält man ein farbloses Oel, welches beim Fractioniren zum grössten Theil zwischen $222-240^0$ übergeht und aus einem Gemisch von Pentamethylencarbonsäure und Hexamethylencarbonsäure besteht.

Bei oft wiederholtem, sehr sorgfältigen Fractioniren konnten wir aus diesem Gemisch etwa 3 g eines farblosen Oeles abscheiden, welches in einer Kältemischung erstarrte, bei $231-233^0$ siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel $C_7H_{12}O_2$ der Hexahydrobenzoësäure übereinstimmten: ein Resultat, welches durch die Analyse des Silbersalzes noch bestätigt wurde.

Nach Aschan siedet die Hexahydrobenzoësäure bei $232-233^0$ und erstarrt in einer Kältemischung. Sie ist, wie auch unser Product,

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 339.

beständig gegen Permanganat; da nun durch die Synthese der Azelaïnsäure (siehe unten) bewiesen ist, dass das angewandte Bromid wirklich Pentamethylen dibromid enthält, kann man kaum bezweifeln, dass diese von uns synthetisch dargestellte Säure in der That die Hexahydrobenzoëssäure ist.

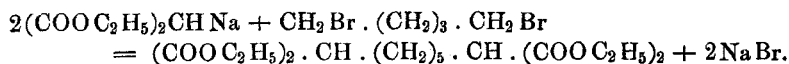
Hr. Demjanoff hat in ähnlicher Weise bei der Destillation der Dicarbonsäure, welche bei der Verseifung der bei 244—255° siedenden Fraction des Productes der Einwirkung von rohem Pentamethylen dibromid auf Malonsäure-Aether entsteht, eine nach Valeriansäure riechende Säure erhalten, welche bei etwa 219° siedete.

Aus dieser Säure hat er ein schön krystallisirtes Calciumsalz dargestellt, welches wasserhaltig war und, bei 130—140° getrocknet, die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ besass, wie aus einer Calciumbestimmung hervorging.

Analyse: Ber. Procente: Ca 13.6.
Gef. » » 13.6.

Dieses Salz war höchst wahrscheinlich das Calciumsalz der Hexahydrobenzoëssäure, welches nach den Angaben von Aschan schön krystallisirt und die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$ besitzt.

Azelaïnsäure. Wie oben erwähnt, erhält man bei der Destillation des Productes der Einwirkung des rohen Pentamethylen dibromids auf Natriummalonsäureäther in vacuo (50 mm) eine Quantität eines bei 270—275° siedenden Oeles; dieses Oel, welches etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamtproductes ausmacht, ist Heptantetracarbonsäureäther, entstanden durch die Einwirkung von 1 Mol. Pentamethylen dibromid auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther:



Verseift man diesen Aether mit alkoholischem Kali und erhitzt die freie Tetracarbonsäure auf 220° so erhält man eine dunkelgefärbte Säure, welche aus Wasser in farblosen bei 107° schmelzenden Blättchen sehr schön krystallisirt.

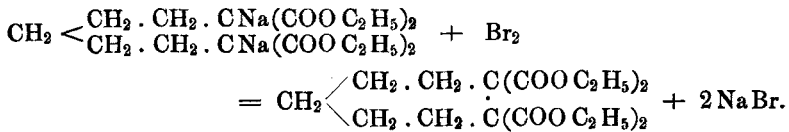
Durch die Analyse dieser Säure, sowie ihres Silbersalzes hat es sich herausgestellt, dass diese Substanz identisch ist mit Azelaïnsäure. $COOH(CH_2)_7COOH$, welche am chinesischen Wachse durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht. Die Bildung der Azelaïnsäure aus der Heptantetracarbonsäure, welche die erste Synthese dieser Säure ist, lässt sich durch die folgende Gleichung leicht veranschaulichen

$$(COOH)_2 . CH . (CH_2)_5 . CH . (COOH)_2 \\ = COOH . CH_2(CH_2)_5 . CH_2 . COOH + 2 CO_2.$$

Es ist sehr merkwürdig, dass Tetramethylen dibromid und Pentamethylen dibromid auf Natriummalonsäureäther so verschieden einwirken;

das Pentamethyldibromid liefert bei dieser Reaction neben kleinen Quantitäten von Hexamethyldicarbonsäureäther beträchtliche Quantitäten des hochsiedenden Heptantetracarbonsäureäthers, während das Tetramethyldibromid unter denselben Bedingungen quantitativ in den Pentamethyldicarbonsäureäther übergeht, ohne dass, nach unseren Erfahrungen, auch nur Spuren des Hexantetracarbonäthers $(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} \cdot (\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$ gebildet werden. Ganz ähnliche Verhältnisse sind früher bei der Einwirkung von Methyltetramethyldibromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ¹⁾ und Methylpentamethyldibromid²⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ auf Natriummalonsäureäther beobachtet worden. Im ersten Falle entsteht nur Methylpentamethyldicarbonsäureäther, während im letzteren Falle bedeutende Quantitäten des Isooctantetracarbonäthers³⁾ $(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$ gebildet werden.

Wir haben schliesslich versucht, durch die Einwirkung des Broms auf die Dinatriumverbindung des Heptantetracarbonäthers zu Heptanderivaten zu gelangen, nach der Gleichung



Aus dem Product der Reaction lässt sich bei der Verseifung eine ölige Säure erhalten, welche beim Erhitzen auf 200° unter Abgabe von Kohlensäure in eine syrupartige Säure übergeht. Dieses dunkelgefärbte Product scheidet beim längeren Stehen Krystalle von Azeläinsäure ab, andere krystallinische Substanzen haben wir daraus nicht erhalten können. Aehnliche Versuche, welche früher von Freer und Perkin²⁾ mit dem Isooctantetracarbonäther angestellt wurden, gaben auch negative Resultate.

1) Colman und Perkin, Journal Soc. Chem. 1888, 185.

2) Freer und Perkin Journal Soc. Chem, 1888, 202 und 215.

3) Früher Isoheptantetracarbonäther genannt.