

23. W. Dieckmann: Zur Kenntniss der Ringbildung aus Kohlenstoffketten.

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

(Eingegangen am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Fussend auf den van't Hoff'schen Anschauungen über die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen im Raum, hat A. v. Baeyer eine Theorie der Ringschliessung, die sogenannte »Spannungstheorie«, aufgestellt¹⁾. Mittels der Kohlenstoff-Tetraëder-Modelle zeigte er, dass zur Schliessung fünfgliedriger Ringe die geringste, zu der eines Sechsringes eine ebenfalls nur geringe Ablenkung aus der ursprünglichen Richtung erforderlich ist, während Ketten von 3 oder 4 Kohlenstoffatomen einerseits, von über 6 Atomen andererseits eine weit stärkere Ablenkung erfahren müssen, um sich zu einem Ringe zu schliessen.

Wie diese Theorie voraussehen liess, fand sich die früher nur bei Bildung des Suberons²⁾ (Ketoheptamethylens) aus Korksäure beobachtete Ringschliessung bei der Bildung des Ketopentamethylens und Ketoexamethylens aus Adipinsäure bzw. Pimelinsäure³⁾ wieder und wurde auch für die Azelainsäure wahrscheinlich gemacht.

Zum Studium dieser Ringbildung bot sich nun noch ein anderer Weg, der schon früher mit Erfolg eingeschlagen wurde. Der durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäther erhaltene Succinylobernsteinsäureäther ist von Herrmann⁴⁾ als Derivat des Hexamethylens erkannt worden; ein solches wurde im Phloroglucintricarbonsäureester⁵⁾ auch von A. v. Baeyer nach analoger Reaction aus Malonsäureäther aufgefunden — dort nahmen 2, hier 3 Moleküle an der Bildung des Sechsringes Theil.

Auf Anregung von Hrn. Prof. A. v. Baeyer unternahm ich die von ihm schon früher⁶⁾ in Aussicht gestellte Ausdehnung dieser Versuche auf die weiteren Glieder der Bernsteinsäurereihe.

Ich stellte mir die Aufgabe, zunächst an der Adipinsäure und Pimelinsäure die Anwendbarkeit der Methode zur Schliessung von 5- und 6gliedrigen Ringen zu prüfen, dann mittels derselben wömmöglich Ringbildung aus der Glutarsäure einerseits, den höheren Homologen andererseits zu erzielen.

¹⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 2277; 23, 1274.

²⁾ Dale und Schorlemmer, diese Berichte 7, 806—808.

³⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 275, 309. A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 231.

⁴⁾ Herrmann, Ann. d. Chem. 211, 306.

⁵⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 3454.

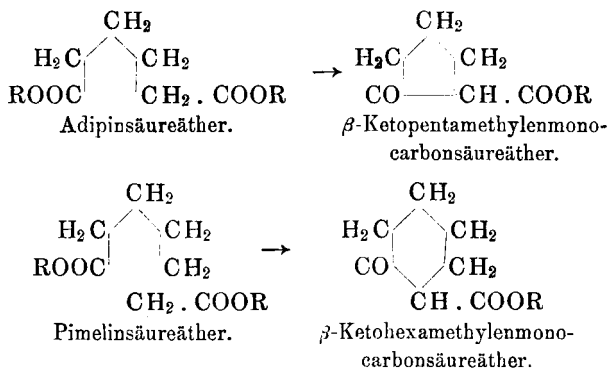
⁶⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 3460.

Der erste Theil meiner Arbeit ist in seinen Hauptzügen abgeschlossen. Die nach der Theorie vorauszusehende Ringschliessung liess sich experimentell verwirklichen. Im Folgenden erlaube ich mir, kurz über meine bisherigen Resultate zu berichten.

Bei der Einwirkung von Natrium (1 Mol.) auf Adipinsäureäther (1 Mol.) unter Zusatz weniger Tropfen Alkohol tritt bei etwa 120° heftige Reaction ein, die zu einem Ketonsäureäther führt, der durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tief blau gefärbt wird, ein leuchtend grünes Kupfersalz bildet und durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureabspaltung in ein Keton übergeht, dessen Identität mit dem durch Destillation von adipinsaurem Kalk erhaltenen Ketopentamethylen durch seinen Siedepunkt, sowie durch Schmelzpunkt (56.5°), Siedepunkt (196°) und Stickstoffgehalt des Oxims bewiesen wird.

In derselben Weise entsteht aus Pimelinsäureäther ein Keton-säureäther, der durch Verseifung glatt in das durch sein Oxim identificirbare Ketohexamethylen überführbar ist und sich dadurch als β -Ketohexamethylenmonocarbonsäureester erweist.

In beiden Fällen hat offenbar die eine Carbäthoxylgruppe unter Abspaltung von Alkohol in die der anderen benachbarte Methylen-gruppe eingegriffen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich.



In ganz analoger Weise wird die Reaction ohne Zweifel beim Korksäureäther, vermuthlich auch beim Ketopimelinsäureäther verlaufen.

Ueber den Haupttheil meiner Arbeit, die Anwendung obiger Methode auf die anderen Homologen der Bernsteinsäure, hoffe ich in nicht allzu langer Zeit berichten zu können, und bitte daher um vorläufige Ueberlassung dieser Versuche.