Über Ringe mit dreifacher Bindung;

von *Paul Ruggli*.

[Zweite Abhandlung]:

Über das Optimum der Gliederzahl.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität
Straßburg i. E.]

Wie ich in der ersten Mitteilung¹⁾ beschrieben habe, entsteht durch Einwirkung von Succinylchlorid auf o,o'-Diamidotolan in sehr verdünnter Lösung Cyclosuccinyldiamidotolan, der erste mit Sicherheit bekannte cyclische Acetylenkörper. Die angewandte Methode erwies sich nun weiterhin auch bei höheren Gliedern als allgemeine Bildungsreaktion für Ringe mit dreifacher Bindung. So wurden durch Einwirkung der Chloride der Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork- und Azelainsäure auf o,o'-Diamidotolan die im folgenden formulierten ringförmigen Verbindungen dargestellt, so daß nunmehr Ringe mit 12—17 Gliedern, darunter zwei Stickstoffatomen, bekannt sind:

I. Cycloglutaryldiamidotolan,
13-Ring

II. Cycloadipinyldiamidotolan,
14-Ring

III. Cyclopimelyldiamidotolan,
15-Ring

IV. Cyclosuberyldiamidotolan,
16-Ring

V. Cyclolepargyldiamidotolan,
17-Ring

¹⁾ Diese Annalen 392, 92 (1912).

Bei der Darstellung dieser Ringe ging stets ein mehr oder weniger großer Anteil des Ausgangsmaterials durch Bildung amorpher Produkte für die eigentliche Reaktion verloren, und es liegt nahe, aus den erhaltenen Ausbeuten einen Schluß auf die Bildungstendenz der ringförmigen Acetylene zu ziehen. Im folgenden sind die ungefähren Durchschnittsausbeuten an (annähernd) reiner Substanz angegeben, wie sie unter analogen Bedingungen aus 3 g o,o'-Diamidotolan und der nach der Gleichung

berechneten Menge Säurechlorid gewonnen wurden.

Name	Zahl der Glieder	Ausbeute	
		in g	in Proz. d. Th.
Succinyl-D.	12	0,35	17
Glutaryl-D.	13	0,9	41
Adipinyl-D.	14	1,15	50
Pimelyl-D.	15	0,5	21
Suberyl-D.	16	0,3	12
Lepargyl-D.	17	0,26	10

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Gliederzahl zeigt folgendes Bild:

Die Ausbeute steigt also mit zunehmender Gliederzahl, erreicht bei dem Adipinylderivat ein Maximum und

fällt dann wieder ab. In der vorliegenden Kohlenstoff-Stickstoffkombination ist mithin der 14-Ring am meisten begünstigt. Weniger als 12 Glieder scheinen zum Ringschluß nicht auszureichen; Ringe mit mehr als 17 Gliedern könnten sehr wohl darstellbar sein, doch wird die Ausbeute bei den höheren Gliedern der Reihe so gering, daß die Darstellung analysierbarer Mengen mit erheblichem Verlust an kostbarem Material verbunden ist. Vermutlich konvergiert die Ausbeute langsam gegen Null.

Aus dem Einfluß der Gliederzahl ergeben sich weitere Gründe zugunsten der angenommenen Konstitution. Wenn es sich um unsymmetrische Verbindungen vom Typus¹⁾

handelte, so sollte die Succinylverbindung, welche dann einen Fünfring enthielte, die größte Bildungstendenz zeigen, und nicht die Adipinylverbindung mit einem Siebenring. Ferner gäben dann die höheren Glieder Anile mit acht bis zehn Ringgliedern, während bisher in dieser Reihe nur Fünf- und Sechsringe bekannt sind. Von cyclischen Polymethylenimininen $(\text{CH}_2)_x > \text{NH}$ sind durch die Untersuchungen J. von Brauns wohl höhere Glieder bekannt geworden; ihre Bildungstendenz ist aber gering. Ferner würden solche unsymmetrischen Säureanile der genannten Art sehr wahrscheinlich durch verdünnte Alkalien, womöglich schon in der Kälte, leicht gespalten werden.²⁾

Sehr zugunsten der angenommenen Konstitution spricht auch die Tatsache, daß es bisher nicht gelang, aus *p,p'*-Diamidotolan ähnliche Ringe darzustellen. Die Einwirkung von Glutarylchlorid, welches mit *o,o'*-Diamidotolan gute Ausbeuten an cyclischer Verbindung liefert, ergab mit *p,p'*-Diamidotolan neben dessen Chlorhydrat nur amorphe Substanzen. Ebenso wenig Erfolg

¹⁾ Vgl. diese Annalen 392, 94 (1912) Formel IV.

²⁾ Vgl. K. Auwers, diese Annalen 309, 316ff. (1899).

hatte ein Versuch mit Lepargylchlorid, welches mit seiner langen Kette von neun Kohlenstoffatomen möglicherweise zur Verkettung der beiden p-Amidogruppen hätte ausreichen können.

Ein analoger Versuch mit („trans“-) o,o'-Diamidostilben und Succinylchlorid zeigte, daß hier keine dem Cyclosuccinyldiamidotolan analoge Verbindung erhalten werden konnte. Es wurden nur Spuren von Kristallen beobachtet, die zur weiteren Untersuchung nicht ausreichten. Von dem isomeren cis-o,o'-Diamidostilben stand bisher keine genügende Menge zur Verfügung.

Der einzige theoretische Schluß, den man mit Sicherheit aus dem gegebenen Material ziehen kann, ist der, daß die dreifache Bindung eine bedeutende Streckung des Moleküls bedingt. Fünf- und Sechsringe sind hier nicht existenzfähig, sondern nur viel höhergliedrige Ringe, dann aber ist die Gliederzahl, wie bei so großen Gebilden vorauszusehen war, nicht an enge Grenzen gebunden, sondern hat einen ziemlich weiten Spielraum. Es dürfte vorläufig unmöglich sein, sich genauere räumliche Vorstellungen an der Hand von Modellen zu verschaffen, einmal weil der sterische Einfluß der beiden Stickstoffatome noch nicht genügend definiert ist, vor allem aber, weil es fraglich erscheint, ob sämtliche Ringglieder in einer Ebene liegen. Um Genaueres hierüber zu erfahren, erscheint zunächst die Darstellung stickstofffreier Ringe, insbesondere von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit Acetylenbindung, wünschenswert; die Arbeit hierüber ist bereits im Gange.

Experimenteller Teil.

Cycloglutaryldiamidotolan (Formel I).

3 g o,o'-Diamidotolan und 1,22 g Glutarylchlorid werden in je 200 ccm Benzol gelöst und unter den beim Succinylderivat¹⁾ angegebenen Bedingungen in 100 ccm

¹⁾ Diese Annalen 392, 98 (1912).

Benzol getropft. Der Rückstand der Benzolfiltrate wird aus 10 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert und gibt nach gründlichem Waschen mit Äther 0,9 g farblose Krystalle, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant unter Zersetzung bei 300—302° (unkorr.) schmelzen.

0,1429 g gaben 0,3919 CO₂ und 0,0691 H₂O.

0,1262 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

0,4354 g „ in 20,2 Phenol 0,53° Erniedrigung.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₆ O ₂ N ₂	Gef.
C	75,00	74,80
H	5,30	5,41
N	9,21	9,37
M	304	301

Die Substanz ist löslich in Nitrobenzol, Amylalkohol, Eisessig, Äthylendibromid und viel Alkohol, schwerlöslich in Äther und Chloroform. Sie ist ebensowenig diazotierbar wie die Succinylverbindung.

Cycloadipinyldiamidotolan (Formel II).

3 g o,o'-Diamidotolan werden mit 1,32 g Adipinylchlorid in üblicher Weise zur Reaktion gebracht. Der Rückstand der Benzolfiltrate gibt, aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen, etwa 1,1—1,2 g farblose Nadeln, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 252° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

0,1014 g gaben 0,2795 CO₂ und 0,0520 H₂O.

0,1081 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.

0,2234 g „ in 18,7 Phenol 0,28° Erniedrigung.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₂ N ₂	Gef.
C	75,43	75,18
H	5,70	5,74
N	8,81	9,04
M	318	316

Die Substanz ist nicht diazotierbar.

Cyclopimelyldiamidotolan (Formel III).

3 g o,o'-Diamidotolan und 1,42 g Pimelylchlorid geben nach der üblichen Methode 0,5 g farblose Nadeln

aus Nitrobenzol. Schmelzpunkt = Zersetzungspunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 248° (vorher Bräunung).

0,1103 g gaben 0,3049 CO_2 und 0,0638 H_2O .

0,1331 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 17° u. 716 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.
C	75,85	75,39
H	6,07	6,47
N	8,45	8,33

Cyclosuberyldiamidotolan (Formel IV).

Aus 3 g o,o'-Diamidotolan werden mit 1,52 g Korksäurechlorid nach der beschriebenen Methode 0,3 g farblose Nadeln aus Nitrobenzol erhalten. Sie schmelzen nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 223 bis $224,5^{\circ}$ unter geringer Gelbfärbung (vorher Erweichen).

0,1211 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	8,10	8,41

Cyclolepargyldiamidotolan (Formel V).

Aus 3 g o,o'-Diamidotolan und 1,62 g Azelainsäurechlorid werden nach der beschriebenen Methode 0,26 g farblose Nadeln erhalten, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und gründlichem Waschen mit Äther und Alkohol unscharf unter Zersetzung bei etwa 240° schmelzen.

0,1120 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 12° und 760 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
N	7,77	7,95

Zur Darstellung der verwendeten Säurechloride sei bemerkt, daß die höheren Glieder mit Hilfe von Thionylchlorid (mit etwa 15 Proz. d. Theorie Überschuß) in guter Ausbeute erhalten wurden. Bei Darstellung des Glutarylchlorides und besonders des in schlechter Ausbeute entstehenden, auffallend leicht zersetzlichen Adipinylchlorides scheint jedoch die Verwendung von Phosphorpentachlorid

oder Phosphortrichlorid¹⁾ zweckmäßiger zu sein, da dann sogleich eine Fraktion von richtigem, konstanten Siedepunkt erhalten wird, was bei Anwendung von Thionylchlorid nicht der Fall ist.

p,p'-Dinitrotolan.

p,p'-Dinitrostilben wurde nach Elbs und Bauer²⁾ in das bisher nur in unreinem Zustande bekannte Dibromid übergeführt, welches sich indes durch rasches Umkrystallisieren aus Acetylentetrachlorid (1 g:40 ccm) analysenrein gewinnen ließ.

0,1990 g gaben 0,1741 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$	Gef.
Br	37,21	37,23

Bei dem Versuch, den Bromwasserstoff aus dem Dibromid nach dem bisherigen Verfahren durch trocknes Erhitzen mit Kalk abzuspalten, erhielt ich nur sehr geringe Mengen Dinitrotolan; bei Versuchen mit Natriumäthylat trat leicht Verharzung ein, während bei gelinder Einwirkung das Brom bzw. der Bromwasserstoff nur zum Teil entfernt wurde.

Schließlich zeigte es sich, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffs leicht mit Pyridin gelingt. 5 g Bromid werden mit 20 ccm Pyridin 10 Minuten gekocht, worauf beim Erkalten das Dinitrotolan auskrystallisiert und aus Acetylentetrachlorid umkrystallisiert wird, Schmelzp. 288 bis 289°. Die Pyridinmutterlauge gibt beim Eingießen in Wasser noch eine unreine amorphe Substanz, welche bisher nicht krystallisiert erhalten wurde.

p,p'-Diamidotolan.

Diese Verbindung wurde in einem Patent der Firma Kalle und Co.³⁾ erwähnt und ein Präparat dieser Firma

¹⁾ W. Borsche und J. Wolle mann, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3715 (1912).

²⁾ Elbs und Bauer, Journ. f. prakt. Chem. **34**, 346 (1886).

³⁾ D. R.-P. Nr. 45371 Kl. 22 (1888); Friedländer II, 457.

von Zincke und Fries¹⁾ analysiert und untersucht; die Darstellung ist noch nicht beschrieben. Ich stellte es dar wie folgt:

10 g p,p'-Dinitrotolan werden fein pulverisiert in eine Lösung von 60 g Zinnchlorür in 140 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff eingetragen, worauf in Anbetracht der Veränderlichkeit der Diamidoverbindung die Selbsterwärmung durch Kühlung gemäßigt und überhaupt möglichst rasch gearbeitet wird; nach einigen Stunden wird das Zinn-doppelsalz abgesaugt, in warmem Wasser gelöst und alkalisch gemacht. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Aceton extrahiert und der beim Verdampfen der Acetonlösung bleibende Rückstand aus heißem wäßrigen Pyridin oder absolutem Alkohol in prachtvollen hellgelben Nadelchen erhalten. Schmelzp. 230—231°; die Mischprobe mit einem Präparat der Firma Kalle (Schmelzp. 234—236°) schmolz bei 232°.

0,0917 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gef.
N	13,46	13,77

Da sich das p,p'-Diamidotolan in Benzol ziemlich schwer löst, wurde die Reaktion mit Glutaryl- und Lepargylchlorid in reinem trocknen Aceton vorgenommen. Analog der Darstellung von Succinyldiamidotolan wurden die berechneten Mengen der Komponenten, in je 200 ccm Aceton gelöst, an der Turbine in 100 ccm Aceton eingetropt. Auch hier fand die Reaktion momentan statt, wie der nach Zusatz weniger Tropfen auftretende Niederschlag zeigte. Nach zweistündigem Stehen und Filtrieren hinterließ das Lösungsmittel geringe Mengen amorpher Substanzen, welche beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht krystallisierten. Auch im Niederschlag wurden neben Diamidotolanchlorhydrat nur amorphe Stoffe beobachtet.

Zum Schlusse spreche ich der Firma Kalle & Co.

¹⁾ Diese Annalen 325, 72 (1902).

in Biebrich und Hrn. Direktor Dr. Oppermann sowie der Direktion der Höchster Farbwerke für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial meinen besten Dank aus.

Synthese höherer Indandione;
von *Martin Freund* und *Karl Fleischer*.

[Zweite Abhandlung¹⁾].

[Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 23. Mai 1913.)

Vor einiger Zeit²⁾ haben wir in der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Benzol, seine Homologen und mehrkernige Kohlenwasserstoffe eine allgemeine Methode zur Gewinnung der Diäthylindandione beschrieben. Es erschien nun von Interesse festzustellen, inwieweit sich andere substituierte Malonsäurechloride zur Synthese cyclischer Diketone vom Indandiontypus eignen. Aus diesem Grunde haben wir auch das Dimethyl- und Dipropylmalonylchlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dabei sind insbesondere die durch Kondensation mit Dimethylmalonylchlorid entstehenden Dimethylindandione einem eingehenderen Studium unterworfen und zu einfachen aromatischen Polycarbonsäuren abgebaut worden, wodurch die Konstitution dieser Diketone festgelegt werden konnte.

Bei der Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf Benzol wäre bei analogem Verlauf wie in der Diäthyl-

¹⁾ Vgl. diese Annalen **373**, 291 (1910).

²⁾ a. a. O.