

16. Alfons Bujard und Carl Hell: Ueber Brom- und Oxyazelaensäure.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen über Azelaensäure, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter ausgeführt und in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlicht hatte, haben wir nun auch die Darstellung eines Bromsubstitutionsproductes der Azelaensäure und des daraus entstehenden Hydroxyderivates unternommen.

Die Einwirkung des Broms erfolgt wie bei anderen Dicarbonsäuren im Wasserbade sehr langsam und unvollständig. Als die beiden Körper in gleichen molecularen Mengen im Rohr eingeschmolzen und im Wasserbad erhitzt wurden, konnte nach Verlauf von 6 Stunden noch keine Bromwasserstoffentwicklung wahrgenommen werden. Es bedurfte eines weiteren 8stündigen Erhitzens um einen merklichen Druck in dem Rohr zu veranlassen und erst nach nochmaligem 10 Stunden dauerndem Erhitzen konnte die Einwirkung als nahezu beendet angesehen werden. Fügt man jedoch der vorher geschmolzenen und dann fein gepulverten Säure eine kleine Menge ($\frac{1}{10}$ pCt. genügt) amorphen Phosphors hinzu, so ist die Einwirkung des Broms bei Wasserbadhitze schon in drei Stunden vollendet. Der Röhreninhalt besteht aus einer honiggelben, syrupförmigen Masse, welche nicht mehr erstarrte. Nachdem man durch Oeffnen der Röhren und Hineinstellen derselben in warmes Wasser den grössten Theil der beigemengten Bromwasserstoffsäure hatte entweichen lassen, wurde der Inhalt der Röhren mehrmals mit heissem Wasser, worin sich nur wenig von dem Bromsubstitutionsproduct löste, ausgekocht und auf diese Weise ein Theil der noch unverändert gebliebenen Azelaensäure entfernt. Nach halbjährigem Stehen dieses so gereinigten Syrups über Schwefelsäure, zeigte sich Neigung zur Krystallisation und durch Absaugen liessen sich körnige durchsichtige Krystalle isoliren, welche aus Chloroform umkrystallisirt werden konnten, und welche nach dem Ergebniss der Brombestimmung aus einem Gemenge von Mono- und Dibromazelaensäure bestanden.

Gefunden wurden 36.81 pCt. Brom.

$C_9H_{15}BrO_4$ verlangt 30.00 » »

$C_9H_{14}Br_2O_4$ verlangt 46.2 » »

Auch der abgesaugte, den weitaus grössten Theil des Reactionproductes bildende Syrup, welcher auch nach langem Stehenlassen auf keine Weise zur Krystallisation veranlasst werden konnte, ergab bei der Brombestimmung ein fast übereinstimmendes Resultat.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 560.

Gefunden wurden 36.50 pCt. Baryum.

Wurden die Krystalle mit viel Wasser gekocht, so lösten sie sich darin auf, beim Erkalten schied sich jedoch wieder ein Oel ab, das nicht mehr krystallisiren wollte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Brom ein vorwiegend aus Monobromazelainsäure bestehendes Gemenge von Mono- und Dibromazelainsäure gebildet wird, das zu trennen uns weder durch Krystallisation noch durch Lösungsmittel gelungen ist.

Wir führten daher diese Bromazelainsäure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Oxyazelainsäure über, in der Erwartung, dass durch Herstellung von Salzen die Reindarstellung einer Mono-Oxyazelainsäure möglich sein werde. Diese Erwartung hat uns auch nicht getäuscht.

Neutralisirt man die gebromte Azelainsäure mit Natronhydrat und fügt noch überschüssige Natronlauge hinzu, so wird schon nach kurzem Kochen die anfangs alkalische Lösung schwach sauer, ein Beweis, dass Bromwasserstoff abgespalten wird. Auf diese Weise lässt sich wiederholt Natronlauge zusetzen, bis schliesslich auch bei längerem Kochen die alkalische Reaction nicht mehr verändert wird. Schneller gelangt man natürlich zu diesem Ziele, wenn gleich von Anfang an die Bromazelainsäure mit dem genügend grossen Ueberschuss von Natronlauge längere Zeit gekocht wird. Zur Abscheidung der gebildeten Producte wird die Lösung durch Abdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten Ausschüttelungen mit Aether erstarrten nach Entfernung des Lösungsmittels zu einer homogenen porcellanartigen Masse, welche jedoch noch viel unveränderte Azelainsäure enthielten. In den folgenden Auszügen mit Aether konnte diese Säure in immer geringeren Mengen nachgewiesen werden und die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstände bestanden dann fast aus reiner Oxysäure. Es zeigte sich übrigens, dass die Oxyazelainsäure mit Aether sehr schwer ihrer wässerigen Lösung entzogen werden kann, so dass auch nach zehnmaligen und noch öfter wiederholten Ausschüttelungen die wässrige Lösung noch beträchtliche Mengen davon zurückhält. Am einfachsten lässt sich diese Säure, nachdem die Azelainsäure beseitigt ist, dadurch gewinnen, dass man die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Kupfersulfat fällt, wodurch das schwerlösliche Kupfersalz der Oxyazelainsäure als blaugrünes Pulver sich abscheidet, woraus durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die reine Oxysäure gewonnen werden kann.

Zur Trennung der in den ersten Aetherauszügen enthaltenen Gemische von Azelainsäure und Oxyazelainsäure kann man entweder das schon erwähnte verschiedene Verhalten gegen Aether benutzen oder man gelangt auch auf andere Weise zum Ziel.

Die Azelainsäure ist eine viel schwächere Säure als ihr Hydroxylsubstitutionsproduct. Wie schon früher von Gantter und Hell beobachtet wurde, wird ihr Ammoniumsalz beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung dissociert, so dass bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser schliesslich reine Azelainsäure zurückbleibt. Das Ammoniumsalz der Oxysäure erleidet dagegen eine solche Zersetzung nicht. Dieses verschiedene Verhalten lässt sich zu einer einfachen Trennung der beiden Säuren verwenden.

Man löst zu diesem Zweck die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstände in Ammoniak auf und dampft die Lösung wiederholt mit Wasser zur Krystallisation ab. Trennt man die zuerst ausgeschiedene schwerer lösliche Krystallisation von den Mutterlaugen, so lassen sich aus ersterer schon nach 3 bis 4 maliger Wiederholung dieser Operation die bekannten perlmutterartig glänzenden Krystalle der Azelainsäure gewinnen, während in den immer zähflüssiger werdenden Mutterlaugen das leicht lösliche Ammoniumsalz der Oxysäure vorhanden ist.

Zur weiteren Reinigung der Oxyzelainsäure wurde dieselbe noch in das Zinksalz, welches von Hell und Rempel¹⁾ mit Erfolg bei der Reindarstellung der Oxykorksäure angewendet wurde, verwandelt, indem man die concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von Zinksulfat versetzte, wodurch das in der überschüssigen Zinksulfatlösung schwer lösliche oxyzelainsaure Zink als weisser pulveriger Niederschlag abgeschieden wurde. Bei weiterem Zusatz des Zinksulfates scheiden sich zähe Massen aus, die beim Erkalten erstarrten und sich leicht zerreiben liessen. Durch Abschlämmen dieser zerriebenen Klumpen konnte noch eine weitere Menge von reinem Zinksalz erhalten werden, während unreines Salz von bräunlichgelber Farbe zurückblieb. Durch Absaugen und Auswaschen wurde das Salz von anhängendem Zinkvitriol befreit. Dasselbe wurde mit Wasser angerührt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf die freigewordene Oxysäure aus der concentrirten Salzlösung als weisses krystallinisches Pulver sich ausschied, und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus Aether, worin die Säure allerdings schwer löslich ist, in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Die Monohydroxyzelainsäure oder Azelomalsäure $C_7H_{13}(OH)(COOH)_2$ bildet aus Wasser oder Aether krystallisirt weisse kugelige oder warzige Krystallaggregate von stark saurem und adstringirendem Geschmack. Sie schmilzt bei 91° , und erstarrt zu einer homogenen Masse, welche wieder bei derselben Temperatur schmilzt. Ueber 100° erhitzt, geht sie in ein Esteranhydrid, einen zähen gummiartigen Körper über. Sie ist in kaltem Wasser leicht,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 812.

in heissem Wasser und in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Schwieriger löst sie sich in Aether und wird namentlich schwierig aus ihrer wässrigen Lösung von Aether aufgenommen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{16}O_5$.

I. 0.244 g Substanz gaben 0.466 Kohlensäure und 0.176 Wasser.

II. 0.250 g Substanz gaben 0.481 Kohlensäure und 0.184 Wasser.

in Procenten:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	52.94	52.08	52.50
H_{16}	16	7.84	7.99	8.17
O_5	80	39.22		
	204			

Während der Reinigungsversuche der Oxyzelainsäure und namentlich beim Zersetzen des Zinksalzes mit Schwefelsäure machten wir die Beobachtung, dass sich eine zähe amorphe Masse neben der auskrystallisirenden Oxysäure abschied, die sich nur durch sehr häufiges Auskochen mit Wasser und Abdampfen der daraus resultirenden Flüssigkeit wieder in Krystalle überführen liess. Aus diesen Eigenschaften des amorphen Körpers schlossen wir auf ein Anhydrid. Wir versuchten daher diesen Körper in grösserer Menge darzustellen, indem wir aus dem oxyzelainsauren Zink die Säure mittels concentrirter Schwefelsäure abschieden. Es wurde auf diese Weise ein Oel erhalten, welches nach wiederholter Behandlung mit Wasser und nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine gelblichweisse, zähe amorphe Masse darstellte, die sich durch Kochen mit viel Wasser in die entsprechende Säure zurückverwandeln lässt.

Es wird somit der Oxysäure durch concentrirte Schwefelsäure Wasser entzogen und zwar geht dieser Process derart vor sich, dass durch Austreten von 1 Molekül Wasser aus 2 Molekülen Säure ein Esteranhydrid entsteht.

0.350 g Substanz verbrannten zu 0.709 g Kohlensäure und 0.249 g Wasser.

In Procenten:

Gefunden wurden:		Die Formel $C_{18}H_{30}O_9$ verlangt
C	55.25	55.38
H	7.90	7.90

Von den Salzen der Oxyzelainsäure wurden folgende dargestellt und untersucht:

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der verdünnten Säurelösung mittelst kohlenurem Baryt oder durch Fällen von oxyzelainsaurem Alkali mit einer Chlorbaryumlösung zu erhalten, ist ein in

Wasser lösliches, weisses, körniges Pulver, welches $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthält. 100 Theile Wasser von 18° lösen 6.499 Theile Salz.

Die Baryumbestimmung ergab 40.44 pCt. Die Formel $C_9H_{14}O_5Ba$ verlangt 40.41 pCt. Baryum.

Das Calciumsalz, welches beim Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Chlorcalcium als ein weisses krystallinisches Pulver, beim Neutralisiren der stark verdünnten Säurelösung mit kohlensaurem Calcium, Abfiltriren und Eindampfen als blätterige, beim vollständigen Trocknen leicht verstäubende Krystallkrusten erhalten wird, enthält 1 Molekül Krystallwasser. 100 Theile Wasser von 18° lösen 2.56 Theile Salz.

Die Analyse ergab 16.21 pCt. Calcium. Die Formel $C_9H_{14}O_5Ca$ verlangt 16.52 pCt.

Das Strontiumsalz enthält $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, und stellt Krystallmassen von glänzend weisser Farbe dar. Dasselbe wird ähnlich dem Baryum- und Calciumsalz gewonnen. 100 Theile Wasser von 18° lösen 4.66 Theile Salz.

Durch die Analyse wurden 29.50 pCt. Strontium gefunden. Die Formel $C_9H_{14}O_5Sr$ verlangt 30.10 pCt.

Das Magnesiumsalz, welches durch Neutralisiren einer verdünnten wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Magnesium, Abfiltriren und Eindampfen der Lösung in undeutlich ausgebildeten kleinen Krystallaggregaten gewonnen wird, ist von weisslicher Farbe und enthält 2 Moleküle Krystallwasser. 100 Theile Wasser von 18° lösen 4.014 Theile Salz.

Die Analyse ergab 10.07 pCt. Magnesium. Die Formel $C_9H_{14}O_5Mg$ verlangt 10.62 pCt.

Das Zinksalz wird entsprechend den anderen Salzen gewonnen, nur ändert sich die Darstellungsweise dahin, dass die heiss gesättigte Ammoniumsalzlösung mit einer heissgesättigten Zinksulfatlösung vermischt wird. Das Zinksalz der Oxysäure scheidet sich dann als ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das der Azelainsäure ist wasserfrei. Es ist somit für die Oxysäure charakteristisch. 100 Theile Wasser bei 20° lösen 0,623 Theile Salz.

Die Analyse ergab 23.90 pCt. Zink. Die Formel $C_9H_{14}O_5Zn$ verlangt 24.34 pCt.

Das Cadmiumsalz wird wie die anderen Salze gewonnen. Es krystallisirt als ein krystallinisches Pulver mit 2 Molekülen Krystallwasser. In kaltem und heissem Wasser ist es schwer löslich.

Die Cadmiumbestimmung ergab 35.06 pCt. Cadmium.

Die Formel $C_9H_{14}O_5Cd$ verlangt 35.66 » »

Das Kupfersalz mit seinen $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser unterscheidet sich hierdurch von dem kein Krystallwasser enthaltendem azelainsauren Kupfer. Von dem grünen oxykorksauren Kupfer unter-

scheidet es sich durch seine blaugrüne Farbe. 100 Theile Wasser von 20° lösen 0.651 Theile Salz.

Durch die Analyse wurden gefunden 23.56 pCt. Kupfer.

Die Formel $C_9H_{14}O_5Cu$ verlangt 23.77 » »

Das Silbersalz ist ein weisses, an der Luft leicht zersetzbares Pulver ohne Krystallwasser. 100 Theile Wasser von 20° lösen 0.360 Theile Salz.

Durch Glühen des Salzes wurden gefunden: 51.30 pCt. Silber. Die Formel $C_9H_{14}O_5Ag_2$ verlangt 51.67 pCt.

Das Bleisalz wird, wie die anderen Salze gewonnen, dasselbe enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und stellt ein weisses schweres, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Die Analyse ergab. 50.50 pCt. Blei.

Die Formel $C_9H_{14}O_5Pb$ verlangt 51.24 pCt.

Ueber die bei der Oxydation der Oxyazelaensäure entstehenden Producte werden wir demnächst weitere Mittheilung machen.

Stuttgart, im Januar 1889.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

17. M. Conrad und Fr. Eckhardt: Beiträge zur Kenntniss des Methylchinaldons und Methylutidons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forst-Lehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Jodmethylat des γ -Oxychinaldins, das man wohl richtiger als jodwasserstoffsäures Methylchinaldon auffassen kann, bildet sich in ganz glatter Weise, wenn man das durch Eindampfen von γ -Oxychinaldin mit der entsprechenden Menge alkoholischer Natriumäthyllösung erhaltene und scharf getrocknete Natriumoxychinaldin mit Jodmethyl und Benzol etwa 3 Stunden im zugeschmolzenem Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten ist beim Oeffnen der Röhre nur ein geringer Druck wahrnehmbar. Der krystallinische etwas röthlich gefärbte Röhreninhalt löst sich, nachdem das als Verdünnungsmittel angewandte Benzol, sowie das im Ueberschuss vorhandene Jodmethyl durch Verdunsten entfernt worden ist, fast vollständig in Wasser. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und