

Analyse: Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.
 Gef. » » 47.36, » 5.01.

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und bildete dann eine Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Calciumcarbonat nach dem Eindampfen noch 0.15 g des Salzes der *cis*-Säure lieferte.

Umgekehrt wird bei der gleichen Behandlung der *trans*-Form ein kleiner Theil in die *cis*-Form übergeführt, sodass das Product der Reaction immer ein Gemenge von viel *trans*- mit wenig *cis*-Säure ist, entsprechend dem bekannten Verhalten der *cis*- und *trans*-Formen.

352. Adolf Baeyer: Ueber den Doppelaldehyd der Korksäure.

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

(Eingegangen am 6. August.)

Die Leichtigkeit, mit der die α -Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte es wahrscheinlich, dass diese Reaction allgemeiner Anwendung fähig sei. Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat, da z. B. die α -Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum angegriffen wird, so giebt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaction glatt verläuft. Zu diesen gehört auch die $\alpha\alpha$ -Dioxysebacinsäure.

Dioxysebacinsäure.

Diese Säure ist zuerst von Claus und Steinkauler¹⁾ durch Bromiren der Sebacinsäure und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd dargestellt worden. Auwers und Bernhardt²⁾ bromirten die Sebacinsäure bei Gegenwart von Phosphor und reinigten die Dibromsäure durch fractionirte Fällung der Lösung in Soda mit Schwefelsäure.

Die nach Auwers und Bernhardt gereinigte Dibromsäure wurde zur Darstellung der Dioxysäure mit einem Ueberschuss von Barytwasser drei Stunden lang gekocht und das ausgeschiedene sandige Barytsalz abgesaugt und heiss gewaschen. 40 g Dibromsäure lieferten so 71 g dioxysebacinsäures Baryum, welches direct verwendet wurde.

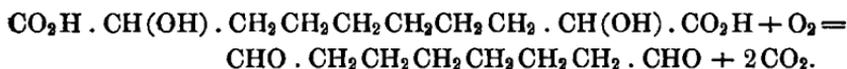
¹⁾ Diese Berichte 20, 2888.

²⁾ Diese Berichte 24, 2232.

Doppelaldehyd der Korksäure (Octandial).

Bei der Oxydation einer Oxysäure mit Bleisuperoxyd bildet sich, im Verhältniss wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches nicht mehr von Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muss daher eine andere stärkere Säure zur Verhinderung der Bildung eines Bleisalzes hinzusetzen, wozu sich Phosphorsäure besonders eignet.

60 g dioxysebacinsaures Baryum wurden mit 98 g Bleisuperoxyd ($2\frac{1}{2}$ Mol.) und der zur Bindung des Bleis und Baryums nöthigen Menge 25-procentiger Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet eine starke Kohlensäureentwicklung statt, und das übergehende Wasser, welches deutlich nach Oenanthol riecht, giebt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort eine Ausscheidung von schwerlöslichen Krystallen. Als letztere Erscheinung nicht mehr bemerkt werden konnte, wurde das Destillat mit Ammonsulfat gesättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers, dessen Dampf etwas Substanz mit sich führt, hinterblieb ein farbloses Oel, das sich als Doppelaldehyd der Korksäure herausstellte und nach folgender Gleichung entstanden war:



Diese in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist in wässriger Lösung sehr beständig, polymerisirt sich aber in reinem Zustande sehr schnell.

Als das Oel im Vacuum bei 30 mm Druck destillirt wurde, ging $\frac{5}{6}$ der Menge bei 140—145° als ein farbloses Oel über, während eine syrupartige Masse zurückblieb. Das Destillat erstarrte schon nach einer halben Stunde zu einer kautschuckartigen Masse, die allmählig steinhart wurde und die Zusammensetzung des Doppelaldehydes $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ zeigte:

Analyse: Ber. Proc. C 67.61, H 9.86,
Gef. » » 67.37, » 9.88.

Beim Erhitzen des polymerisirten Aldehydes unter gewöhnlichem Druck destillirte $\frac{2}{3}$ der Menge bei 230—240° als ein Oel über, welches sich grösstentheils in Wasser löste und alle Eigenschaften des Aldehydes zeigte. Man kann daher wohl sagen, dass der Aldehyd unter theilweiser Zersetzung bei 230—240° siedet, wenn man dabei berücksichtigt, dass der Siedepunkt durch eine geringe Menge von Wasser, welches durch nebenher laufende Condensationsvorgänge gebildet wird, wahrscheinlich etwas herabgedrückt wird.

Die wässrige Lösung des Aldehydes riecht genau wie Oenanthol und zeigt alle Aldehydreactionen. Sie reagirt sofort mit Phenyl-

hydrazin, salzsaurem Hydroxylamin und Semicarbazid, reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, giebt eine krystallinische Verbindung mit Natriumbisulfit und wird von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda momentan oxydirt.

Hydroxylaminverbindung.

Beim Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zur wässrigen Lösung entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde. Die so erhaltene Verbindung stellt ein aus verwachsenen Prismen bestehendes Krystallpulver vom Schmp. 150—155° dar. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Die Stickstoffbestimmung stimmt mit der Formel $C_8H_{14}(N.OH)_2$ überein:

Analyse: Ber. Procente: N 16.28.
Gef. » » 16.12.

Semicarbazidverbindung.

Diese Verbindung scheidet sich beim Zusammenbringen der wässrigen Lösung des Aldehydes mit salzsaurem Semicarbazid sofort in kugligen Aggregaten aus, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 183—185° unter Gasentwicklung. Die Stickstoffbestimmung führt zu der Formel $C_8H_{14}(:N.NH.CO.NH_2)_2$

Analyse: Ber. Procente: N 32.81.
Gef. » » 32.90.

Oxydation des Doppelaldehydes zu Korksäure.

Die wässrige Lösung des Aldehydes wurde nach Zusatz von Soda mit so viel Permanganat versetzt, dass die violette Farbe 2 Stunden stehen blieb, und darauf der Ueberschuss von letzterem mittels Holzgeist zerstört. Beim Ansäuern des auf ein kleines Volum eingedampften Filtrats schied sich ein weisses Krystallpulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln erhalten wurde. Der Schmp. 138—140° stimmt mit dem der Korksäure überein, ebenso das Verhalten der Calcium-, Baryum-, Kupfer- und Silber-Salze, welche direct verglichen wurden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der polymerisirte Aldehyd nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den einfachen übergeführt wird.

Alkalien und wasserentziehende Agentien zerstören ihn gänzlich.

Der Doppelaldehyd der Korksäure ist der erste Doppelaldehyd gesättigter zweibasischer Säuren, mit Ausnahme des schon so lange bekannten ersten Gliedes der Reihe, des Glyoxals.

Diese Untersuchung über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf α -Oxysäuren wird fortgesetzt, und es ist namentlich die Bearbeitung der Korksäure schon in Angriff genommen.

Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

353. Carl Kjellin: Ueber Isomerieerscheinungen bei den Producten der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester.

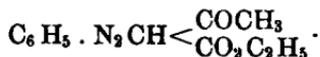
(Eingegangen am 11. August.)

In dem Laboratorium von Ernst von Meyer¹⁾ ist von verschiedenen Seiten die Einwirkung von Diazoniumchloriden auf Cyanessigester untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass die entstandenen Kupplungsproducte von der Formel $CN \cdot CH \cdot N_2R \cdot COOC_2H_5$ ganz allgemein in zwei Isomeren auftreten.

Es war nun wahrscheinlich, dass diese Isomerieerscheinung nicht nur bei den Körpern aus Cyanessigester auftreten werde, sondern wohl ebenso gut bei den ähnlichen Körpern aus Acetessigester sich auffinden liesse. Dies trifft in der That auch zu, obgleich die Isomerieerscheinungen in diesem Falle viel weniger scharf und nicht einmal allgemein auftreten.

Schon in der Litteratur liegen Angaben vor, die auf die Existenz solcher Isomeren hindeuten und zwar gerade bei dem Körper aus

Diazoniumchlorid und Acetessigester,



Züblin²⁾, welcher ihn zuerst darstellte, giebt den Schmp. 59.5° an. Später ist von Richter und Münzer³⁾ der Schmp. zu 75° gefunden worden, und endlich hat ihn Bamberger⁴⁾ zu 82—83° festgestellt. Nun ist aber in Wirklichkeit keine von diesen Angaben unrichtig, aber auch andererseits keine ganz genau. Das entstandene Rohproduct, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt nämlich, wenn man ziemlich rasch erhitzt, hauptsächlich bei 80—84°, beginnt aber schon bei 60° zu erweichen und kann bei jeder beliebigen Temperatur zwischen diesen Grenzen zum Schmelzen gebracht werden, wenn man

¹⁾ Krückeberg, Journ. f. pract. Chem. 49, 323—454; Uhlmann, Journ. f. pract. Chem. 51, 217—234; Marquardt, Journ. f. pract. Chem. 52, 160—176.

²⁾ Diese Berichte 11, 1419.

³⁾ Diese Berichte 17, 1927.

⁴⁾ Bamberger und Wheelwright, diese Berichte 25, 3201.