

Molekulargewichtsbestimmung:0.2645 g Sbst.: 29.92 g Naphtalin, $\lambda = 0.23$. $C_{18}H_{12}O_3$. Ber. M 276. Gef. M 269.

Ich publicire dieses ziemlich rohe Material, um mein Interesse an der im Titel bezeichneten Reaction zu begründen. Ich möchte dieselbe auch weiter verfolgen und hoffe, dass die HH. R. Meyer und O. Spengler dadurch in ihren schönen Untersuchungen nicht gestört werden.

Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.

222. H. Fecht: Ueber den Halbaldehyd der Maleinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]

(Eingegangen am 11. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Der Halbaldehyd der Maleinsäure ist von Limpricht¹⁾ als un- deutlich krystallisirendes Oel beschrieben worden, dessen Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. Indessen liefert Limpricht's Darstellungsmethode — Oxydation von Brenzschleimsäure mit Brom in wässriger Lösung — schlechte und unsichere Resultate, sodass später weder v. Baeyer²⁾ noch Hill³⁾ nach jenen Angaben die Aldehyd- säure wieder gewinnen konnten. Folgende Verbesserung des Verfahrens hat jetzt diesen Körper der weiteren Untersuchung zugänglich gemacht.

Zu 10 g Brenzschleimsäure in 600 ccm Wasser giebt man bei 0° auf einmal eine Lösung von 29 g Brom und 21 g Aetzkali in 200 ccm Wasser. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung, die mit Mineral- säuren keine Bromabscheidung mehr giebt, auf 30° erwärmt, mit Natrium- sulfat gesättigt und etwa 20 Mal mit 150 ccm Aether ausgezogen.

Der im Vacuum bei 80° getrocknete Aetherrückstand erstarrt beim Ab- kühlen zu einer harten Krystallkruste (ca. 7–8 g), die bei 0.1–0.3 mm Druck aus dem Wasserbade destillirt wird. Dabei muss zwischen Destillirkolben und Quecksilberpumpe eine lange Schicht Aetzkali und ein mit P_2O_5 beschicktes Rohr eingeschaltet werden.

Zwischen 70° und 100° Badtemperatur gehen 6 g eines sofort in der Vorlage erstarrenden, schwach grüngelblichen Oels über, das, in wenig Aether gelöst und mit etwa 20 ccm Benzol versetzt, 3 g völlig rei- nen Aldehyds in flachen Nadeln liefert. Scbmp. 55°, Sdp. ca. 145° bei 10 mm Druck (schwache Zersetzung). Die Krystalle sind in dicker Schicht, in concentrirter wässriger oder ätherischer Lösung und im

1) Ann. d. Chem. **165**, 285 [1873]. 2) Diese Berichte **10**, 1362 [1877].

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 650 [1897].

Schmelzfluss schwach grüngelb gefärbt, was in Anbetracht der Farblosigkeit des Maleinsäureanhydrids gegen eine Ringformel zu sprechen scheint. Die Substanz färbt fuchsinchweflige Säure und reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Chloroform und Benzol und unlöslich in Ligroin.

0.1560 g Subst.: 0.2745 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₄H₄O₃. Ber. C 48.00, H 4.0.

Gef. » 47.98, » 3.9.

Das Phenylhydrazon der Aldehydsäure fällt aus verdünnter essigsaurer Lösung auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin in der Kälte sofort aus. Hierbei muss eine zu starke Erwärmung — ebenso wie beim Umkrystallisiren des Körpers aus Benzol — vermieden werden, da die Neigung zur Ringbildung sehr gross ist. Das Hydrazon bildet citronengelbe Nadeln vom Schmp. 158—159°.

0.2171 g Subst.: 0.5020 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.2335 g Subst.: 30.5 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 63.06, » 5.30, » 15.09.

Das Oxim des Maleinhalbaldehyds bildet sich äusserst leicht in der Kälte in saurer Lösung auf Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin und zwar sofort quantitativ. Es kommt aus Aether in rein weissen Krystallkrusten heraus. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen zwischen 130° und 140°, oder bei Berührung mit einem heissen Draht.

0.2781 g Subst.: 0.4270 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.3015 g Subst.: 31.5 ccm N (12°, 752 mm).

C₄H₅NO₃. Ber. C 41.73, H 4.35, N 12.17.

Gef. » 41.87, » 4.55, » 12.26.

Leitet man in die methylalkoholische Lösung des Oxims in der Kälte Salzsäure bis zur Sättigung ein, verdünnt mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf, so gehen sofort reichliche Mengen des Fumarsäuredimethylesters vom Schmp. 102° über. (Beckmannsche Umlagerung) Daneben entstehen chlorhaltige Producte.

0.2888 g Subst.: 0.5305 g CO₂, 0.1478 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 50.00, H 5.56.

Gef. » 50.09, » 5.68.

Schliesslich sei noch die Umwandlung der Maleinaldehydsäure in Bernsteinsäure erwähnt, die sich — wenn auch unter Braunfärbung der Lösung — rasch und fast quantitativ vollzieht, wenn man den Aldehyd mit Natriumbicarbonat neutralisirt und nach Zusatz von Cyankaliumlösung auf dem Wasserbade erwärmt. Aus Wasser

umkrystallisirt, ist das Umlagerungsproduct zwar noch etwas braun gefärbt, hat aber den Schmp. 185° und die Zusammensetzung der Bernsteinsäure.

0.2076 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.093 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.68, H 5.09.

Gef. » 40.70, » 4.90.

Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Dimethylesters 18°, Sdp. 195°.

Der Halbaldehyd der Maleinsäure wird weiter untersucht.

223. H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen: Nitrirung von quartären Cyclammonium-nitraten.

[19. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

Allgemeines.

Schon früher ist die Frage nach den Nitrirungsproducten der Cyclammoniumnitate an den Beispielen des Chinolin-Methyl- und -Aethyl-Nitrats untersucht worden¹⁾. Damals ist constatirt worden, dass die Nitrogruppe sich in die Stellung 5 begiebt und zwar durch Ueberführung des entstandenen nitrirten Nitrates in die entsprechenden 5-Nitroalkylchinolone; ein zweites Stellungsisomeres konnte dabei nicht isolirt werden. Allein seitdem habe ich gefunden, dass der früher als 8-Nitromethylchinolon beschriebene Körper vom Schmp. 125° der Nitrocarbostyrylather ist. Das nachher dargestellte wirkliche 8-Nitrochinolon besitzt andere Eigenschaften und den Schmp. 133°; es war möglich, dass dieser Körper im Gemisch²⁾ der entstandenen Chinolone nicht erkannt worden war. Ich nahm also wiederum die Versuche auf, benutzte aber zur Trennung der entstehenden quartären nitrirten Chinoliniumnitate nicht die Oxydation zu den Chiuolonen, sondern führte sie in die Jodmethylate³⁾ über und erwärmte dieselben auf 150°. Wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, entweicht unter diesen Umständen nur aus dem 8-Nitrochinolinjodmethylat Jodmethyl unter Bildung der freien Base, während das 5-Derivat unverändert bleibt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 64, 95.

²⁾ Dasselbst S. 93. In den Mutterlaugen des 5-Nitrochinolons fand sich damals ein Körper der zwischen 130—140° schmolz, also sehr gut das 8-Isomere enthalten konnte.

³⁾ Vorhergehende 18. Mittheilung über einige Ammoniumverbindungen, diese Berichte 38, 1144 [1905].