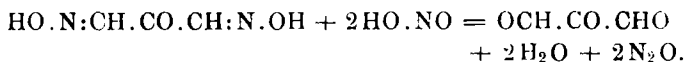


237. Franz Henle und Gustav Schupp: Notiz betr. Darstellung des Mesoxaldialdehyds.

[Aus dem chem. Laborator. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Während die wenigen bekannten Dialdehyde fast durchweg ziemlich schwer zugänglich sind, hofften wir, verhältnissmässig einfach zum Mesoxaldialdehyd zu gelangen durch Uebertragung des von Harries¹⁾ beim Succindialdehyd angewendeten Verfahrens auf das Dioxim des Mesoxaldialdehyds, das Diisonitrosoaceton, das nach v. Pechmann²⁾ aus Acetondicarbonsäure in beliebigen Mengen erhalten werden kann. Der Aldehyd konnte bisher zwar noch nicht isolirt, wohl aber neben seinen Oxydationsproducten in der wässrigen Lösung mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Reaction verläuft nach dem Schema:



In einer hohen Gaswaschflasche von ca $\frac{1}{2}$ L Inhalt schüttelt man 5 g Diisonitrosoaceton mit 25 g zerstoßenem Eis durch und leitet dann bei starker äusserer Kühlung und unter Umschütteln salpetrige Säure ein. Es entwickelt sich Stickoxydul (durch glimmenden Spahn nachweisbar). Ehe alles Oxim gelöst ist, giebt man noch einmal 25 g Eis zu und mässigt den Gasstrom. (Andernfalls tritt unter Blausäure-Entwicklung explosionsartige Zersetzung ein). Die nach einigen Stunden klare, durch salpetrige Säure grüne Lösung wird durch einen Luftstrom thunlichst von den Stickoxyden befreit. Sie enthält neben viel Oxalsäure und Salpetersäure einen Körper, der nicht nur in ammoniakalischer, sondern auch in neutraler Lösung Silbersalze schon in der Kälte kräftig reducirt.

Dass sich Mesoxaldialdehyd — ca. 30 pCt. der Theorie — gebildet hat, kann durch Isolirung des Phenylhydrazons gezeigt werden.

Zu der oben beschriebenen Lösung fügt man 30 g krystallisirtes Natriumacetat, und unter Kühlung eine Mischung von 10 g Eisessig, 10 g Phenylhydrazin und 10 g Eis. Der sofort entstehende, erst gelbe, nach wenigen Sekunden rothe, dicke Krystallbrei wird nach einigem Stehen abgesaugt und zur Entfernung des oxalsauren Phenylhydrazins³⁾ mit Wasser gekocht, heiss filtrirt, heiss ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5 g statt 15 g (theor.).

¹⁾ Diese Berichte 35, 1183 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 19, 2465 [1886].

³⁾ Der bisher nicht angegebene Schmelzpunkt des oxalsauren Phenylhydrazins liegt bei 180°. Phenylhydrazinoxalat ist in siedendem Wasser oder Eisessig leicht, in den anderen gewöhnlichen Solventien schwer löslich.

Zur weiteren Reinigung kocht man mehrmals mit Gasolin aus, verrührt den Rückstand mit ganz wenig, schwach erwärmtem Alkohol, saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol nach, löst hierauf in siedendem Alkohol und fällt, nach dem Filtriren, mit siedendem Wasser. Die Fällung wird wieder mit wenig Alkohol gelinde erwärmt, nicht gelöst, und nach dem Decantiren auf Thon getrocknet. So erhält man ein schön rothes, sandiges Krystallpulver, leicht löslich in den gewöhnlichen Solventien, ausser Wasser; Schmp. 176°. Mit concentrirter Salzsäure tritt intensive Violettfärbung ein. Directer Vergleich mit dem nach v. Pechmann¹⁾ aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzolchlorid dargestellten Mesoxaldialdehyd-*bis*-Phenylhydrazon ergab die Identität.

0.1729 g Sbst.: 0.4304 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 21.2 ccm N (13°, 709 mm). — 0.1789 g Sbst.: 33.2 ccm N (8°, 713 mm).

C₁₅H₁₄O₄N₄. Ber. C 67.67, H 5.26, N 21.05.

Gef. » 67.89, » 5.39, » 21.19, 21.02.

In ätherischer Suspension wird Diisonitrosoaceton durch einen Strom von salpetriger Säure schnell gelöst. Nach ca. 12 Stunden haben sich grosse granatrothe Krystalle ausgeschieden (in einer dem verarbeiteten Oxim gleichen Menge). An der Luft verwittern sie und werden strohgelb. Bei gelindem Erwärmen explodiren sie unter scharfem Knall; beim Uebergiessen schon mit verdünnten, kalten Lösungen von Natron- und Baryt-Lauge, Ammoniak, selbst Cyankalium und Natriumacetat, verpuffen sie mit intensiv gelber, hoher Flamme. Wasser und verdünnte Säuren rufen Gasentwicklung hervor. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt selbst beim Kochen keine bemerkbare Veränderung ein. Das Verhalten erinnert an das des Nitramids.

Die Versuche zur Isolirung des Mesoxaldialdehyds werden fortgesetzt.

238. Franz Henle: Salze des Benzamids mit Dicarbonsäuren. (Aus dem chem. Laborat. der K. Akademie der Wissenschaften in München.) (Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in d. Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzonitril und Oxalsäure in Aether wurde in geringer Menge ein Körper erhalten, der sich als Benzamid-Oxalat, (C₆H₅.CO.NH₂)₂(CO₂H)₂, erwies.

Von einigen Säureamiden, wie Harnstoff, Oxamid²⁾, Acetamid²⁾, sind Salze mit Dicarbonsäuren längst dargestellt, nicht aber meines Wissens vom Benzamid.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3257 [1891].

²⁾ Topin, A. ch. (7) **5**, 111 ff [1895].