

$C_{27}H_{46}O$. Ber. C 83.93, H 11.91.

Gef. » 83.57, » 11.73.

Das β -Cholestanon schmilzt scharf bei 128—129°.

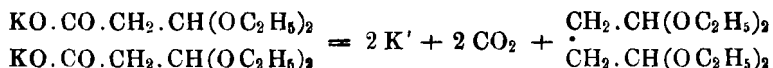
Mit etwa der gleichen Menge α -Cholestanon gemischt, tritt eine Depression des Schmelzpunktes unter 100° ein.

181. A. Wohl und H. Schweitzer: Ueber ein Verfahren zur Darstellung von Dialdehyden der Fettreihe.

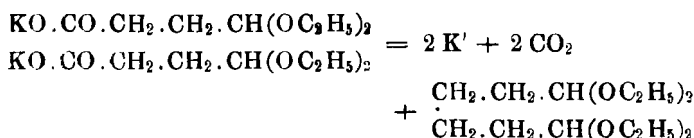
[Mittheilung aus dem organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 28. Februar 1906.)

Die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese durch Elektrolyse fettsaurer Salze¹⁾ ist auf Acetalsäuren bisher nicht angewendet worden. Wie die folgenden Versuche zeigen, entstehen auf diesem Wege mit verhältnissmässig nicht ungünstigen Ausbeuten die Doppelacetale von Dialdehyden. Gewonnen wurde so zunächst das Doppelacetal des Bernsteinsäuredialdehyds, entsprechend der Gleichung:



mit einer Ausbeute bis zu 60 pCt. der Theorie, und das Doppelacetal des Adipinsäurealdehyds nach der Gleichung:



mit 35 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die Acetale liefern durch Hydrolyse die zugehörigen Aldehyde. Der Dialdehyd der Bernsteinsäure (Succindialdehyd) ist bekanntlich von Harries²⁾ über das entsprechende Dioxim aus Pyrrol erhalten worden, dann kürzlich auch aus dem nicht leichter zugänglichen Diallyl $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2$ mittels Ozon³⁾. Den Adipinsäuredialdehyd haben Baeyer und v. Liebig⁴⁾ aus α,α -Dioxykorksäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd darzustellen versucht, aber auf diesem Wege nur das innere Condensationsproduct, den *R*-Penten-

1) Ann. d. Chem. 69, 261.

2) Diese Berichte 34, 1488 [1901].

3) Ann. d. Chem. 343, 361.

4) Diese Berichte 31, 2106 [1898].

aldehyd, mit 2—3 pCt. Ausbeute auf Dioxykorksäure, gewonnen und als Semicarbazon charakterisirt.

Ausführung der Elektrolyse.

Als Zersetzungszelle diene anfangs entsprechend der Vorschrift von Brown und Walker¹⁾ ein Platintiegel von ca. 40 ccm Inhalt. Wenn es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen Kaliumsalz handelt, ist ein Reagensglas (ca. 4 cm Durchmesser und 17 cm Höhe) zweckmässiger. Dasselbe befindet sich in einem Becherglase, vollständig von feingestossenem Eis umgeben, das nach Bedarf erneuert wird. Als Kathode nehmen wir ein 3 cm hohes, der inneren Glaswand dicht anliegendes Rohr aus Nickeldrahtnetz, als Anode einen ca. 1/2 mm dicken, spiralförmig gewundenen Platindraht (10 Windungen von 1 cm Durchmesser); Stromstärke 3 Amp., Spannung 8—10 Volt. Während der Elektrolyse wird durch die Flüssigkeit ein langsamer Strom Kohlensäure geleitet, um das entstehende Alkali möglichst schnell zu binden und eine gute Mischung der Lösung herbeizuführen.

Es werden jedes Mal 20 g Acetalsalz in 10 ccm Wasser angewendet, von dieser Lösung aber, die etwa 23 ccm beträgt, zunächst nur einige Cubikcentimeter der Zersetzung unterworfen, weil zu Beginn reichlich ein feiner Schaum auftritt, der bald das halbe Reagensglas erfüllt. Das heftige Schäumen hört auf, sobald sich das entstehende Tetraacetal als ein gelbliches Oel oben abscheidet: dann kann allmählich der Rest der Acetallösung zugegeben werden. Nach 2—3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Bringt man den Inhalt des Gefässes sammt dem ausgeschiedenen Kaliumcarbonat in einen kleinen cylindrischen Scheidetrichter, so lässt sich die ölige Schicht, die das Tetraacetal enthält, leicht abheben. Die wässrige Lösung wird ausgeäthert, der Aether mit der Hauptmenge des Acetals vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt.

Bernsteinsäure-dialdehyd.

Der Elektrolyse wurde das Kaliumsalz der β -Diäthoxypropionsäure unterworfen, dargestellt aus β -Oxypropiondiäthylacetal, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$, durch Oxydation mittels Kaliumpermananganat Wohl und Emmerich²⁾.

Das gewonnene Acetal, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, zeigt den bereits von Harries³⁾ angegebenen Siedepunkt von 116° bei 20 mm Druck.

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 107; 247, 41.

²⁾ Diese Berichte 33, 2760 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 35, 1187 [1902]

0.1730 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.1710 g H₂O.

C₁₂H₂₆O₄. Ber. C 61.54, H 11.11.

Gef. » 61.33, » 10.98.

Aus 20 g rohem Kaliumsalz, entsprechend 40 g Chlorpropionacetal, werden 6—7 g reines Diacetal erhalten; das entspricht 50—60 pCt. der Theorie auf Kaliumsalz und 22 pCt. der Theorie auf Chlorpropionacetal.

Um die Verbindung eindeutig zu identificiren, wurde dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, und aus dem so erhaltenen Dialdehyd einige bereits von Ciamician und von Harries beschriebene Derivate, das Dioxim, das Diphenylhydrazon und die Bisulfitverbindung, hergestellt, analysirt und in Zusammensetzung und Eigenschaften mit den Angaben der Literatur übereinstimmend gefunden.

Der freie Dialdehyd zeigt den charakteristischen, scharfen Geruch und giebt mit Ammoniak die Pyrrolreaction.

γ-Diäthoxy-buttersäure.

Ausgangspunkt der Synthese des Adipinsäuredialdehyds ist das γ-diäthoxybuttersaure Kalium, das aus dem zugehörigen Nitril, dem β-Cyanpropionacetal¹⁾, CN·CH₂·CH₂·CH(OC₂H₅)₂, durch Verseifen erhalten wird.

76 g (4 Mol.) festes Kaliumhydroxyd werden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst, 50 g Nitril (1 Mol.) und 30 ccm (5 Mol.) Wasser hinzugefügt. Das Gemisch wird dann am Rückflusskühler so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Das ist nach etwa 30 Stunden der Fall. Ein grösserer Ueberschuss von Wasser bewirkt die Bildung zweier Schichten, wodurch die Reaction bedeutend verzögert wird. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, das sich grösstentheils abscheidende Kaliumcarbonat abgesaugt, letzteres mit absolutem Alkohol gewaschen und die vereinigten Lösungen in einem Vacuumexsiccator, dessen unterer Theil aus Porzellan besteht, auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne eingedampft. Das gelbe Salzgemisch, in wenig Wasser aufgenommen und mehrere Male ausgeäthert, um unverändertes Nitril und andere Verunreinigungen zu entfernen, wird wiederum im Vacuum bis zur völligen Trockne eingedampft, dann knetet man die Salze längere Zeit mit absolutem Alkohol gut durch, saugt von ungelöstem Kaliumcarbonat ab, entfärbt das Filtrat mit Thierkohle und dampft ein. Es wird so ein für die weitere Verarbeitung genügend reines Material erhalten. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

Das γ-diäthoxybuttersaure Kalium ist eine amorphe, weisse, feste, sehr hygroskopische Masse, die ebenso wenig wie andere Metallsalze

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 34, 1923 [1901]; 38, 4157 [1905].

dieser Säure Neigung zum Krystallisiren zeigte. Um es mit Sicherheit zu charakterisiren, wurde es daher in den

γ -Diäthoxy-buttersäureester, $(C_2H_5O)_2HC.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, übergeführt.

20 g Kaliumsalz werden mit 28 g (2 Mol) Jodäthyl in 206 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das ausgeschiedene Jodkalium filtrirt man ab, destillirt das überschüssige Jodäthyl, sowie den Alkohol fort, nimmt den Rückstand mit Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mehrmals mit 20-procentiger Chlorcalciumlösung aus, um den Rest des Jodkaliums und des Alkohols zu entfernen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Der γ -Diäthoxybuttersäureäthylester ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, das bei $113-114^\circ$ unter 10 mm Druck siedet. (Faden ganz im Dampf.) Ausbeute 55 pCt. der Theorie.

0.1760 g Sbst.: 0.3814 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

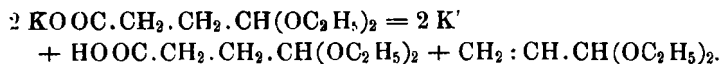
$C_{14}H_{30}O_4$. Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 59.09, » 9.76.

Einen um eine Carboxäthylgruppe reicheren Acetalsäureester, $(C_2H_5OOC)_2CH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, haben Perkin und Sprankling¹⁾ durch Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonsäureester erhalten und durch Hydrolyse unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung in die Aldehydbuttersäure übergeführt.

Tetraacetal des Adipinsäuredialdehyds,
 $(C_2H_5O)_2HC.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Das bei der Elektrolyse des diäthoxybuttersauren Kaliums erhaltene Oel liefert einen Vorlauf, aus dem sich durch dreimaliges Fractioniren mittels eines Dreikugelrohrs mit Vacuummantel²⁾ ein einheitliches Product isoliren lässt; dasselbe erweist sich durch den Siedepunkt und durch die ausserordentlich leichte Spaltbarkeit zu dem unverkennbaren Acrolein (Geruch, Pyrazolinreaction etc.) als Acroleinacetal; aus 120 g Acetalsalz werden etwa 4.3 g reines Acroleinacetal gewonnen. Die Elektrolyse verläuft hier also in merklichem Maasse auch im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Chem. Centralblatt 1899, I, 557.

²⁾ Die von L. Markwald (gef. Privatmit.) eingeführte Anordnung eines hoch evacuirt Glasmantels für Fractionircolonnen hat sich sowohl für Destillation unter gewöhnlichem, wie unter vermindertem Druck gut bewährt

Das als Hauptfraction erhaltene Tetraacetal stellt ein farbloses, in Wasser unlösliches, acetalartig riechendes Oel dar und siedet (Faden ganz im Dampf) bei 155° (20 mm), bei 148° (10 mm), bei 107—108° (0.2 mm) (Oelbad 120').

0.1795 g Sbst.: 0.4199 g CO₂, 0.1835 g H₂O.

C₁₄H₃₀O₄. Ber. C 64.12, H 11.45.

Gef. » 63.78, » 11.42.

Dialdehyd der Adipinsäure (Hexandial).

10.4 g Acetal werden in 26 ccm Wasser suspendirt und 3.5 ccm 5-fach normal Schwefelsäure hinzugegeben. Unter beständigem Schütteln wird das Acetal in ca. in 1 Stunde gespalten, und die Flüssigkeit hat den scharfen Geruch des Dialdehyds angenommen. Es ist hierbei jede Erwärmung über Zimmertemperatur zu vermeiden, da sich sonst die Ausbeute bedeutend verringert.

Nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, wird die Lösung zur Entfernung des durch die Verseifung entstandenen Alkohols mit wenig concentrirter Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt, bis zur Sättigung mit Chlornatrium versetzt und schliesslich mit wenig alkoholfreiem Aether 7—8 Mal ausgeschüttelt, bis der Geruch des Dialdehyds aus der wässrigen Lösung verschwunden ist. Wird der Aether nun mit Kaliumcarbonat scharf getrocknet und ohne Erwärmung im Vacuum abdestillirt, so hinterbleibt ein farbloses Oel, das alle Eigenschaften eines Aldehyds zeigt. Es reagirt sofort mit Phenylhydrazin, salzsaurem Semicarbazid und Hydroxylamin, giebt mit Natriumbisulfid eine krystallinische Verbindung und reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Lösung.

Unter 9 mm Druck geht der reine Aldehyd (Ausbeute 30 pCt. der Theorie) bei 92—94° über. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol deuten auf Association in diesem Lösungsmittel; in wässriger Lösung ist der Dialdehyd monomolekular.

0.2095 g Sbst.: 0.4827 g CO₂, 0.1645 g H₂O.

C₆H₁₀O₂. Ber. C 63.15, H 8.76.

Gef. » 62.82, » 8.73.

Mol.-Gew. in Benzol (Kryoskopisch) 0.1484 g Sbst., Δ 0.285°.

Ber. Mol.-Gew. 114. Gef. Mol.-Gew. 174.

Mol.-Gew. in Wasser (Kryoskopisch) 0.1399 g Sbst., Δ 0.143°.

Ber. Mol.-Gew. 114. Gef. Mol.-Gew. 121.

Der Destillationsrückstand, unter 0.2 mm Druck weiter destillirt, geht in der Hauptsache bei 130° über, und das Destillat setzt sich im Ansatzrohr des Kolbens als glasige Masse fest, die in Wasser nicht löslich ist. Es liegt wohl eine polymere Form des Dialdehyds vor,

denn beim Erhitzen mit Wasser unter Druck, entsteht daraus Cyclopentenaldehyd, der als Semicarbazon gekennzeichnet wurde; die Frage wurde nicht weiter verfolgt.

Der monomolekulare Dialdehyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas schwerer in Wasser. Bemerkenswerth ist seine Beständigkeit in reinem Zustande; erst nach Wochen wird das im zugeschmolzenen Glasrohr enthaltene Präparat dickflüssiger und nimmt allmählich die Consistenz des Glycerins an.¹⁾ Dagegen verwandelt sich der um C₂ höhere Dialdehyd, das Octandial, CHO.[CH₂]₅.CHO, von Baeyer²⁾ schon innerhalb einer halben Stunde nach der Destillation in eine kautschukartige Masse. Der frisch destillierte Succindialdehyd, CHO.CH₂.CH₂.CHO, ist in etwa fünf Stunden glasig erstarrt³⁾.

Die wässrige Lösung des Aldehyds besitzt einen ausserordentlich scharfen Geruch; derselbe ist wesentlich stärker als der Geruch der reinen Substanz, vermuthlich weil der Aldehyd mit Wasserdämpfen stärker flüchtig ist als für sich. Wässrige Alkalien zersetzen die Lösung schon bei gelindem Erwärmen unter Ausscheidung harziger Producte. Gegen verdünnte Säuren ist der Dialdehyd in der Kälte beständiger, in der Wärme geht er unter Wasserabspaltung in den Aldehyd des Cyclopentens über.

Bisphenylhydrazon. Phenylhydrazin fällt ein rothes Oel, welches nicht fest wurde. Das

Bis-nitrophenylhydrazon

stellt man zweckmässig aus dem reinen Aldehyd dar. 0.3 g Aldehyd werden in 15 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und hierzu eine klare Lösung von 0.8 g Nitrophenylhydrazin in 40 ccm 7½-proc. Essigsäure gefügt. Sofort fällt das Bisnitrophenylhydrazon aus, zuerst ölig, wird dann aber bald fest; aus Alkohol ziegelrothe, zu warzenartigen Gebilden vereinigte, schlecht ausgebildete Krystalle vom Schmp. 169—170° (corr.).

0.1490 g Sbst.: 27.4 ccm N (15°, 768 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₆. Ber. N 21.86. Gef. N 21.76.

Andere Derivate des Adipinsäurealdehyds lassen sich bequemer direct aus dem Tetraacetal darstellen.

Disemicarbazon.

1 g Tetraacetal wird in Wasser suspendirt und mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure gespalten. Zu der Flüssigkeit werden alsdann

¹⁾ Nach längerem Aufbewahren an der Luft scheiden sich Krystalle ab, die gelegentlich näher untersucht werden sollen.

²⁾ Diese Berichte 30, 1962 [1897].

³⁾ Harries, diese Berichte 35, 1184 [1902].

die theoretische Menge salzsaures Semicarbazid und soviel Natriumacetat — beide in wässriger Lösung — als zur Bindung der Schwefelsäure und Salzsäure erforderlich ist, hinzugefügt. Der scharfe Geruch schwindet sofort, und nach kurzer Zeit fällt das Disemicarbazon in kleinen derben Prismen aus; es ist leicht löslich in verdünntem Alkohol, Aether, Benzol und anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Schmp. 206° (corr.) nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser.

0.1656 g Sbst.: 0.2553 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 37.0 ccm N (18°, 742 mm).

C₈H₁₆O₂N₆. Ber. C 42.10, H 7.01, N 36.84.
Gef. » 42.01, » 7.18, » 36.73.

Dioxim.

Mittels salzsaurem Hydroxylamin in derselben Art wie das Disemicarbazon dargestellt; man erhält es auch bei directem Zusammenbringen von salzsaurem Hydroxylamin mit dem reinen Dialdehyd. Es krystallisirt aus Wasser in kurzen, derben Nadeln vom Schmp. 185—186° (corr.).

0.1730 g Sbst.: 29 ccm N (18°, 749 mm).

C₆H₁₂O₂N₂. Ber. N 19.44. Gef. N 19.20.

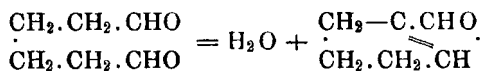
Bisulfitverbindung, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3 \text{Na} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3 \text{Na} \end{matrix}$

Beim Versetzen des Acetals mit Natriumbisulfitlösung krystallisirt die Verbindung nach etwa 12-stündigem Stehen, beim Eintropfen des reinen Aldehyds in Bisulfit sofort in langen Prismen; zur Analyse aus 60-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

0.1355 g Sbst.: 0.0594 g NaSO₄.

C₆H₁₂O₈S₂Na₂. Ber. Na 14.28. Gef. Na 14.20.

Ueberführung des Adipinsäuredialdehyds
in den Cyclopenten-aldehyd,



Am glattesten verläuft die Condensation beim Erhitzen des Aldehyds (5 Stunden bei 110°) mit der 6-fachen Menge Wasser im Rohr unter beständigem Schütteln. Statt des Aldehyds kann hierzu auch das Acetal oder der polymere Aldehyd verwendet werden. Nach dem

Abfiltriren geringer Mengen harziger Producte wird die klare, stechend nach Bittermandelöl riechende Lösung, mit der berechneten Menge an salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt; nach kurzem Reiben scheidet sich dann das Semicarbazon ab. Aus 70-proc. Alkohol erhält man die von Baeyer und v. Liebig beschriebenen, charakteristischen Krystalle — sechseckige Blättchen — vom Schmp. 208—209°, die sich in Aether und Wasser schwer, dagegen im Gegensatz zum Dismicarbazon des Adipinsäurealdehyds, ausserordentlich leicht in absolutem Alkohol lösen.

0.1012 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 760 mm).

$C_7H_{11}N_3O$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.27.

Die oben beschriebenen Versuche sind vor einigen Jahren¹⁾ im I. chemischen Institut der Universität Berlin begonnen und dann im hiesigen Laboratorium kürzlich wieder aufgenommen worden; in einer folgenden Abhandlung wird über Anwendung der Methode auf die Elektrolyse gemischter Salze berichtet werden.

132. E. Mermod und H. Simonis: Ueber einige Alkyl-mekonine.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

In unserer gemeinschaftlich mit E. Marben publicirten Mittheilung »über die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf α - bzw. γ -Aldehydosäuren«²⁾ haben wir gezeigt, dass hierbei die Opiansäure alkylirte Mekonine liefert. Wir haben inzwischen noch einige derselben dargestellt.

Die Ausbeuten liessen bei dem gebräuchlichen Verfahren der Einwirkung des Grignard'schen Reagenses viel zu wünschen übrig, hauptsächlich in Folge der Unlöslichkeit der getrockneten Opiansäure in absolutem Aether.

Als wir jedoch die ganze Operation unter ständigem Rühren des Reaktionsgemisches vor sich gehen liessen, konnten die Ausbeuten um etwa 50 pCt. gegen vorher erhöht werden.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2763 [1900]; H. Schweitzer, Diss. Berlin 1904.

²⁾ Diese Berichte 38, 3981 [1905].