

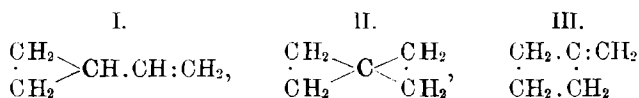
Aus der Tabelle geht klar hervor, daß das von uns angenommene Verhältnis zwischen Eisen und Phosphor resp. Lecithin in sehr vielen Fällen zutrifft. So finden wir, daß die beim Kalb, Pferd, Ferkel, Hund und Mensch ermittelten mit den berechneten Mengen Eisen sehr gut übereinstimmen. Beim Rind, Schwein, Hammel und Kind wird wahrscheinlich ein anderes Verhältnis zwischen Eisen und Phosphor vorliegen.

Ich möchte nicht verfehlen, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. N. Zuntz für das fördernde Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbringt, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

165. N. J. Demjanow: Über einige Umwandlungen und neue stickstoffhaltige Derivate des Vinyl-trimethylens.

(Eingegangen am 27. Februar 1908.)

Die Konstitution des Vinyl-trimethylens, welches von G. Gustavson¹⁾ erhalten und sehr sorgfältig untersucht wurde, kann man bis jetzt noch nicht für endgültig festgestellt halten. Keine von den vorgeschlagenen Strukturformeln:



ist imstande, alle die bis jetzt untersuchten Umwandlungen des Kohlenwasserstoffs zu erklären, ohne daß man tiefgreifende Umlagerungen annehmen muß; durch diese Fähigkeit zur Isomerisation des Vinyltrimethylens, wobei sich Derivate verschiedener cyclischer Systeme bilden, wird die Lösung der Frage über die Konstitution dieser Verbindung wesentlich erschwert. Auch die vor kurzem von Fecht²⁾ vorgeschlagene Formel (II) kann nicht als endgültige angenommen werden, besonders weil sie mit der Bildung der Hauptprodukte der Oxydation des Glykols: α - γ -Oxyglutarsäure und Bernsteinsäure, schwer zu vereinigen ist. Die folgende Untersuchung wurde angestellt, um neue Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Charakteristik und Aufklärung der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs dienen sollten. Es gelang, einige krystallinische Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten, und zu beweisen, daß bei der Reduktion des Additionsproduktes von

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **54**, 97 [1896].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3884 [1907].

N_2O_3 sich Cyclobutanon bildet. Es ist dies der erste Fall der Überführung des Vinyltrimethylens in ein Derivat des Cyclobutans.

Das »Vinyl-trimethylen« wurde nach G. Gustavson dargestellt; es siedete bei 40—41.5°. In die durch Schneewasser abgekühlte Mischung des Kohlenwasserstoffs (15 g) und Äther (etwa 100 ccm) leitet man in langsamem Strom die Gase, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure (spez. Gewicht 1.36) mit arseniger Säure bilden. Die Gase werden unter Erwärmung absorbiert, während die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs tiefe Blaufärbung annimmt. Der Reaktionsprozeß muß unterbrochen werden, wenn die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat. Die Krystalle (etwa 4 g), welche sich während des Durchleitens der Gase abscheiden, werden abfiltriert und die ätherische Lösung einige Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther bei möglichst niedriger Temperatur (im Wasserbade) abdestilliert, wobei man ein blaugrünes Produkt (etwa 20 g) erhält. Auf diese Weise wurden mehrere Portionen des Kohlenwasserstoffs verarbeitet.

Das oben erwähnte krystallinische Produkt ist ein dem »Vinyl-trimethylen« entsprechendes Nitrosit. Die Verbindung bildet farblose, glänzende Blättchen. Sie ist in Wasser unlöslich und kaum löslich in kaltem Alkohol und Äther. Sie löst sich in heißem Alkohol und Essigester mit tiefer Blaufärbung, wobei das weiße Bis-Nitrosit in die monomere Form übergeht. Aus heißem Essigester läßt sich die Verbindung beim Stehen in der Kälte in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 145° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt.

0.2110 g Sbst.: 0.3202 g CO_2 , 0.1031 g H_2O . — 0.1920 g Sbst.: 0.2905 g CO_2 , 0.0969 g H_2O . — 0.1453 g Sbst.: 24.9 ccm N (17°, 746 mm).

$C_5H_8N_2O_3$. Ber. C 41.66, H 5.55, N 19.44.
Gef. » 41.39, 41.26, » 5.43, 5.61, » 19.52.

Bei der Oxydation des Nitrosits unter Erwärmen mit starker Salpetersäure wurde mit guter Ausbeute Bernsteinsäure erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt 184—185°, Krystallform, Löslichkeit und Bildung des Anhydrids identifizieren ließ.

Wie bekannt, unterscheidet man jetzt zwei Reihen von Verbindungen, welche die Gruppe N_2O_3 enthalten: nämlich die Pseudo-Nitrosite, welche die Gruppe

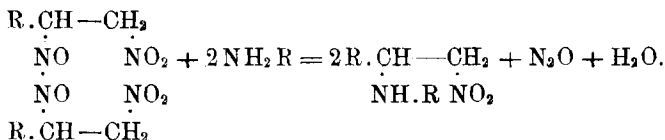
$$\begin{array}{c} C - C \\ \cdot \quad \cdot \\ NO \quad NO_2 \end{array}$$

mit der Gruppe

$$\begin{array}{c} C - C \\ \cdot \quad \cdot \\ NO \quad O.NO \end{array}$$

enthalten, und Nitrosite. In beiden Reihen können außerdem die

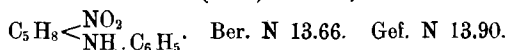
Erscheinungen der Polymerie und Isomerie beobachtet werden. Charakteristisch für die Pseudo-Nitrosite ist die Fähigkeit, durch die Einwirkung organischer Basen wohlcharakterisierte Derivate zu geben, wobei die Bisnitrosogruppe als Stickoxydul abgespalten und durch einen basischen Rest ersetzt wird ¹⁾.



Da in Pseudo-Nitrositen die beiden Stickstoffatome mit dem Kohlenstoff direkt verbunden sind, so sind diese Nitrosite unter Umständen befähigt, bei der Reduktion in Diamine überzugehen. Um die Konstitution des von mir erhaltenen Nitrosits einigermaßen aufzuklären, habe ich deshalb sein Verhalten zu Anilin und bei der Reduktion untersucht.

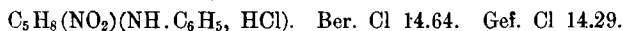
1 1/2 Teile des Nitrosits werden in die warme alkoholische Lösung von 1 Teil Anilin in 20 Teilen Alkohol eingetragen, wobei unter Gasentwicklung (N₂O) eine energische Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten schied sich beim Stehen im Exsiccator ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schieden sich gelbe, glänzende Blättchen aus, welche bei 98° schmolzen.

0.1042 g Sbst.: 12.7 ccm N (16.5°, 746 mm).



Die Verbindung ist eine schwache Base, da sie, im Äther gelöst, mit gasförmigem Chlorwasserstoff ein krystallinisches Salz bildet, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther im Exsiccator getrocknet wurde.

0.1952 g Sbst.: 0.1128 g AgCl.



Der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde sowohl das oben beschriebene, krystallinische Nitrosit, wie auch das flüssige Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Vinyltrimethylen unterworfen. Da in den beiden Fällen unter den basischen Produkten dasselbe Diamin aufgefunden wurde, so werden im weiteren die Resultate der Reduktion beider Produkte zusammen dargelegt. Nach der Beendigung der Reduktion und nach Hinzufügen von Wasser wurden die neutralen Produkte abdestilliert und, wie weiter angegeben, abgeschieden und verarbeitet. Der nach dem Abdestillieren der neu-

¹⁾ Wieland, Ann. d. Chem. 329, 225 [1903].

tralen Produkte bleibende Rückstand wurde mit Kalilauge versetzt und die basischen Produkte mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und abgedampft, wobei beträchtliche Schwärzung eintrat. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger Kalilauge und festem Kali versetzt. Die Basen schieden sich als braunes Öl ab, welches abgehoben, mit festem Kali getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Die Hauptmenge ging bei 180—185° als farblose Flüssigkeit über, in dem Destillationsgefäße blieb ein beträchtlicher, dicker Rückstand. Die bei 180—185° siedende Portion wurde in Salze übergeführt, welche der Analyse unterworfen wurden.

Das Dichlorhydrat $C_5H_8(NH_2, HCl)_2$ scheidet sich als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die bei 180—185° siedende Base mit wäßriger Salzsäure neutralisiert und absoluten Alkohol zusetzt. Das Salz wird mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Um es ganz rein zu erhalten, wird das Salz in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol gefällt; man kann es auch aus alkoholischer Lösung durch Äther ausfällen. Farblose Prismen. Nach dem Trocknen bei 120—125° wurde das Salz analysiert.

0.2095 g Sbst.: 0.2643 g CO_2 , 0.1427 g H_2O . — 0.097 g Sbst.: 14.1 ccm N (17.5°, 729 mm). — 0.2205 g Sbst.: 0.3633 g AgCl. — 0.2505 g Sbst. 0.4131 g AgCl.

$C_5H_8(NH_2, HCl)_2$. Ber. C 34.68, H 8.09, N 16.18, Cl 41.02.

Gef. » 34.41, » 7.57, » 16.02, » 40.77, 40.79.

Chloroplatinat. Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung des Dichlorhydrats mit ebensolcher Lösung von Platinchlorid, so fällt das Chloroplatinat des Diamins in langen, orangeroten Prismen aus, welche sehr starke Wirkung auf polarisiertes Licht ausüben. Man wäscht es mit Alkohol und Äther und krystallisiert es aus heißem Wasser um, woraus es bei langsamer Abkühlung in großen Prismen ausfällt, welche beim Liegen an der Luft verwittern.

1.3261 g Sbst.: 0.1233 g H_2O (beim Trocknen bei 90—100°). — 0.2067 g Sbst. (wasserfrei): 0.0788 g Pt.

$C_5H_8(NH_2, HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Ber. H_2O 9.57, Pt 38.25.

Gef. » 9.29, » 38.15.

Das Aurochlorat scheidet sich als gelber Niederschlag beim Versetzen der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit konzentrierter Lösung des Goldchlorids aus. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung erhält man es in dünnen, gelben, glänzenden, durchsichtigen Blättchen.

0.2505 g Sbst. (bei 70—80° getrocknet): 0.0058 g H_2O (bei 100°). — 0.1813 g Sbst. (bei 70—80° getrocknet): 0.0897 g Au. — 0.2305 g Sbst.: 0.1140 g Au. — 0.2447 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1239 g Au.

$C_5H_8(NH_2, HCl)_2 \cdot 2AuCl_3 + H_2O$. Ber. H_2O 2.26, Au 49.40.

Gef. » 2.31, » 49.47, 49.45.

$C_5H_8(NH_2, HCl)_2 \cdot 2AuCl_3$. Ber. Au 50.54. Gef. Au 50.59.

Pikrat Nadelförmige Krystalle, schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, kaum löslich in kaltem Äther, Aceton und Benzol.

0.0933 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 729 mm).

$C_5H_5(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_2(OH)$. Ber. N 20.07. Gef. N 19.93.

Die angeführten Daten zeigen, daß bei der Reduktion sowohl des krystallinischen Nitrosits, wie auch des flüssigen Produktes sich ein Diamin bildet, woraus zu schließen ist, daß bei der Vereinigung des N_2O_3 mit Vinyltrimethylen beide Stickstoffatome in direkte Bindung mit dem Kohlenstoff treten.

Die neutralen Produkte der Reduktion bildeten, mit Bisulfit geschüttelt, eine krystallinische Verbindung. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und durch Destillation mit Sodalösung zersetzt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war eine wasserhelle Flüssigkeit, die, nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, bei 98—101° siedete, einen eigentümlichen Geruch besaß und Aldehydreaktionen aufwies. Ein Teil des neutralen Produktes wurde mit Silberoxyd erwärmt, wobei ein Silbersalz erhalten wurde, jedoch in so geringer Menge, daß es zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Um eine einheitliche Verbindung zu erhalten, habe ich die bei 98—100° siedende Portion in ein Semicarbazon übergeführt. Dabei ließ sich ein in Äther sehr schwer lösliches Semicarbazon erhalten, welches aus heißem Alkohol beim Erkalten in zackigen Blättchen krystallisierte, die bei 201—202° schmolzen, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sich unter Freiwerden des Ketons zersetzten und mit dem Semicarbazon des Cyclobutanons identisch waren, was auch durch direkten Vergleich bestätigt wurde.

0.1204 g Sbst.: 0.2095 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.051 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 752 mm).

$C_5H_9ON_3$. Ber. C 47.25, H 7.09, N 33.07.

Gef. » 47.45, » 7.17, » 32.87.

Auf diese Weise ist bewiesen, daß in den neutralen Produkten der Reduktion der Additionsprodukte des N_2O_3 mit Vinyltrimethylen Cyclobutanon vorhanden ist. Die Bildung der letzteren Verbindung steht besonders nahe der Bildung des Camphenilons aus Camphenitrosit: eine ähnliche Bildung von Aldehyden oder Ketonen aus den Nitrositen unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms ist eine ziemlich allgemeine Erscheinung. Am einfachsten ließe sich die Bildung des Cyclobutanons erklären, wenn man dem Vinyltrimethylen die Konstitution des Methylen-tetramethylens (Formel III, S. 915) zuschreiben würde. Es wäre aber verfrüht, auf Grund der bisher gesammelten

Beobachtungen die schwierige Frage über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs endgültig entscheiden zu wollen, besonders schon deshalb, weil bei den einfachsten Derivaten des Cyclopropan und Cyclobutans eine Neigung zu Isomerisationen in letzterer Zeit mehrmals beobachtet wurde. Die Untersuchung der verschiedenen Umwandlungen des Vinyltrimethylens wird fortgesetzt.

Petrovskoje-Rasumovskoje, 22. Februar 1908.

166. F. Mauthner: Die Synthese des Trimethyl-gallusaldehyds.

(Eingegangen am 9. März 1908.)

Von den Aldehyden des Pyrogallols sind bisher auf synthetischem Wege dargestellt worden der Daphnetinaldehyd¹⁾ und der Syringaldehyd²⁾. Ein größeres Interesse beanspruchen auch wegen ihrer Beziehungen zu verschiedenen Naturprodukten der Gallusaldehyd³⁾ und der Trimethylgallusaldehyd, deshalb wandte ich mich zu deren Aufbau.

Für die zunächst ausgeführte Darstellung des Trimethylgallusaldehyds wählte ich als Ausgangsmaterial das Trimethyl-gallussäurechlorid, welches ich nach der Methode von L. Claisen⁴⁾ in absolut-ätherischer Lösung mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von Pyridin als säurebindendes Mittel zum Trimethoxy-benzoylcyanid kondensierte. Letztere Verbindung lieferte bei mehrtägigem Verseifen mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure. Erhitzt man diese α -Ketocarbonsäure mit überschüssigem Anilin, so geht sie unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung in das Anil des Trimethyl-gallusaldehyds über. Bei der hydrolytischen Spaltung mittels verdünnten Säuren liefert das Anil den Trimethylgallusaldehyd, welcher durch mehrere Derivate im experimentellen Teil der Arbeit näher charakterisiert ist.

¹⁾ L. Gattermann und M. Köbner, diese Berichte **32**, 278, 281 [1899]; L. Gattermann und W. Berchermann, diese Berichte **31**, 1768 [1898]; L. Gattermann Ann. d. Chem. **357**, 344.

²⁾ C. Graebe und E. Martz, diese Berichte **36**, 1031 [1903].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1023 [1898].

⁴⁾ In dem vor kurzem erschienenen Heft Nr. 1 dieser »Berichte«, S. 78, findet sich eine Angabe von M. Nierenstein, wonach der Gallusaldehyd bei der Oxydation des Acetyltannins mittels Kaliumpersulfat entsteht.