

Lösung reduziert und die Pyrrolprobe anzeigt, übergetrieben werden. Da das daraus bereitete Phenylhydrazon sich aber nicht umkrystallisieren ließ, so konnte nicht festgestellt werden, ob Succindialdehyd oder Lävulinaldehyd vorlag. Doch sprechen einige Befunde für den letzteren.

Hrn. Dr. H. Neresheimer danke ich für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung.

290. C. Harries und Ludwig Tank:
Über die Aufspaltung des Cyclopentens zum Halbaldehyd der
Glutarsäure bezw. zum Glutardialdehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

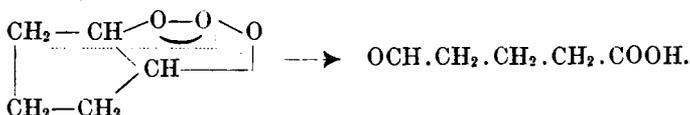
(Eingegangen am 30. April 1908.)

Man kann die verschiedenen Ringsysteme in Bezug auf ihre Beständigkeit gegen Ozon vergleichen, wenn man die Zersetzungsprodukte ihrer Ozonide mit Wasser quantitativ bestimmt und hierbei die Geschwindigkeit des Verlaufs der Spaltung messend verfolgt.

Die Resultate dieser Messungen sollen später im Zusammenhange mitgeteilt werden. Soviel sei schon jetzt vorausgeschickt, daß sich Cyclopenten und Cyclohexen¹⁾ recht verschieden verhalten, obwohl man nach der Baeyerschen Spannungstheorie gerade bei diesen Kohlenwasserstoffen große Übereinstimmung erwarten sollte.

Cyclohexen besitzt mehr Verwandtschaft zum Cyclohepten als zum Cyclopenten, worauf übrigens Willstätter²⁾ schon früher, von ganz anderen Beobachtungen ausgehend, aufmerksam gemacht hat.

Das Cyclopenten liefert ein Ozonid normaler Zusammensetzung $C_5H_8O_5$, welches von den üblichen organischen Solvenzien leicht aufgenommen wird und sich von Wasser wie ein aliphatisches Ozonid glatt spalten läßt. Hierbei entsteht neben Glutardialdehyd und Glutarsäure hauptsächlich der Halbaldehyd der Glutarsäure. Diese Spaltung erklärt sich in einfacher Weise:



Vom Cyclopenten-ozonid verschieden verhalten sich das Cyclohexen-ozonid³⁾ und das Cyclohepten-ozonid, welche ihrerseits in vielen

¹⁾ Harries und Neresheimer, diese Berichte **39**, 2846 [1906].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1975 [1905].

³⁾ loc. cit.

Beziehungen übereinstimmen. Letztere bilden analog zusammengesetzte Ozonide, deren gefundene Werte in der Mitte zwischen $C_6H_{10}O_3$ und $C_6H_{10}O_4$ bzw. $C_7H_{12}O_3$ und $C_7H_{12}O_4$ liegen. Sie sind schwer löslich und spalten sich schwer beim Kochen mit Wasser. Das Cycloocten-ozonid haben wir noch nicht untersuchen können, da das Azelaon sich leider als ein arges Gemisch herausgestellt hat¹⁾, in dem nur sehr wenig Cyclooctanon enthalten ist. Dasselbe müßte nach unserer Anschauung analoge Eigenschaften wie das Cyclopenten-ozonid besitzen. Denn auch das kürzlich beschriebene Cyclooctadien-diozonid²⁾ verhält sich diesem ähnlich bei der Spaltung. Diese Verbindungen sind allerdings direkt nicht vergleichbar, da die eine einfach, die andere zweifach ungesättigter Natur ist. Vielleicht gelingt es der Kunst Willstätters, aus dem Cyclooctadien das Cycloocten zu gewinnen.

Interessant ist es, die Eigenschaften des Succindialdehyds denen des neu entdeckten homologen Glutardialdehyds gegenüber zu stellen. Man hätte letztere recht genau voraussagen können, da man es mit einem Mittelglied zwischen Succindialdehyd und dem von Wohl aufgefundenen Adipindialdehyd³⁾ zu tun hat. Sein Siedepunkt liegt in der Tat etwa in der Mitte, der Geruch ist dem des Succindialdehyds ähnlicher, aber schon ein wenig ranzig, Fehlingsche Lösung wird erst in der Wärme reduziert. Im Polymerisationsvermögen gleicht er fast ganz dem Succindialdehyd, indem er leicht in die sogenannte glasige Form übergeht und erst bei wiederholter Destillation die monomere Form liefert. Bei einem Vergleich der optischen Eigenschaften dieser beiden Dialdehyde konnten wir feststellen, daß wir bisher weder die glasige, noch die monomere Form des Glutardialdehyds in ganz reiner Form erhalten hatten⁴⁾. Die Brechungsindices müßten nämlich ziemlich ähnlich sein. Da dies noch nicht hinlänglich der Fall war, hatten wir bisher noch Gemische der monomeren mit der glasigen und umgekehrt der glasigen mit der monomeren Form in den Händen, zu deren genauerer Trennung uns vorläufig das Material fehlte.

Da bei der Aufspaltung des Cyclopentens hauptsächlich der Halbaldehyd der Glutarsäure entsteht, so konnten wir diesen nach verschiedenen Richtungen hin genauer untersuchen. Insbesondere gelang

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4555 [1907].

²⁾ Diese Berichte **41**, 671 [1908]. Vielleicht entsteht bei der Spaltung des Cyclooctadien-diozonids mit Wasser auch der Halbaldehyd der Bernsteinsäure. Letzterer geht aber durch Autoxydation leicht in Bernsteinsäure über, so daß nur letztere gefunden wurde.

³⁾ Wohl und Schweitzer, diese Berichte **39**, 894 [1906].

⁴⁾ Vergl. Harries und Hohenemser, diese Berichte **41**, 255 [1908].

es uns, bei der optischen Prüfung nach Brühl festzustellen, daß er eine wahre Aldehydosäure ist.

Es wird danach immer wahrscheinlicher, daß nur diejenigen Verbindungen der Fettreihe, welche die beiden Carbonyle in 1.3-Stellung besitzen, zur Bildung von Enolen befähigt sind; alle anderen sind wahre Dialdehyde, Ketoaldehyde, Diketone, Aldehydo- und Keton-säuren. Körper dieser Reihe mit zwei Carbonylen in 1.3-Stellung wird man bei der Ozonmethode nur ausnahmsweise gewinnen können, da die sich enolisierenden Stoffe, z. B. $\text{OCH}'\text{-CH=CH(OH)}$ an der hierbei entstehenden Doppelbindung gleich weiter oxydiert werden.

Experimenteller Teil.

Cyclopenten-ozonid, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$.

Zur Bereitung des Cyclopentens gingen wir vom Cyclopentanon¹⁾ aus, reduzierten dasselbe nach den Angaben von Wislicenus und Hentzschel²⁾, benutzten aber dann nicht das von diesen Forschern angewandte Verfahren der Wasserabspaltung, sondern destillierten das Cyclopentanol über Phosphor-pentoxyd, wobei reichlich 50% Cyclopenten in recht reinem Zustande erhalten werden.

Das Cyclopenten³⁾ besitzt den Siedepunkt 45—46°; weitere physikalische Konstanten waren bisher nicht bestimmt.

$$d_4^{14^\circ} = 0.7754, \quad n_D^{14^\circ} = 1.42080.$$

Mol.-Ref. Ber. \bar{m} 22.620. Gef. 22.247.

Da dieser Kohlenwasserstoff sehr flüchtig ist, so war es nicht leicht, die experimentellen Bedingungen aufzufinden, unter denen sich eine gute Ausbeute an Ozonid daraus gewinnen läßt. Wir haben schließlich festgestellt, daß man auch sehr flüchtige Kohlenwasserstoffe ohne große Verluste zu erleiden, in die Ozonide überführen kann, wenn man sie in einem sehr großen Überschuß eines niedrig siedenden, indifferenten Lösungsmittels aufnimmt. Beim Durchleiten der Gasgemenge verflüchtigt sich dann zwar immer ein Teil des Lösungsmittels, reißt aber nur soviel von dem gelösten Stoff mit sich, als der Konzentration entspricht. Das Cyclopenten wird nach dieser Methode in Portionen von 6—8 g in der 30—40-fachen Menge über Natrium destillierten Hexans gelöst, stark gekühlt und ozonisiert⁴⁾. 1 g Kohlenwasserstoff beanspruchte etwa 1 Stunde der Behandlung mit einem

¹⁾ Dasselbe ist jetzt käuflich zu haben bei Bender und Hobein, München.

²⁾ Ann. d. Chem. **275**, 322 [1893].

³⁾ Wislicenus und Gärtner, Ann. d. Chem. **275**, 331 [1893].

⁴⁾ Es ist zu beachten, daß Hexan von 10-prozentigem Ozon ebenfalls angegriffen wird; indessen tritt dies erst ein, wenn alles Cyclopenten in das Ozonid verwandelt worden ist.

10-prozentigen Ozonstrom. Das Cyclopenten-ozonid scheidet sich, da es fast unlöslich in Hexan ist, als farbloser Sirup ab, wird dekantiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug dann im Mittel 82 % der Theorie. Es besitzt den üblichen Ozonidgeruch und die typischen Ozonideigenschaften, verpufft schwach auf Platinblech erhitzt und zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser; die wäßrige Lösung gibt intensive Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd und reduziert in der Wärme stark Fehlingsche Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther, wird dagegen von Petroläther und Alkohol so gut wie nicht aufgenommen. Zur Analyse wurde die Substanz weiter keinem Reinigungsprozeß unterworfen.

0.1233 g Sbst.: 0.2309 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₅H₈O₃. Ber. C 51.70, H 6.90.

Gef. » 51.07, » 7.36.

Spaltung des Cyclopenten-ozonids mit Wasser.

Das Ozonid wurde in kleinen Mengen von etwa je 10 g mit etwa 80—100 g Wasser am Rückflußkühler gekocht. Es geht sehr bald in Lösung, ohne irgend eine Verfärbung zu erleiden. Nach 2 stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Die von mehreren Operationen vereinten und filtrierten Lösungen wurden nun bei 25—30° unter 11—12 mm Druck eingedampft, wobei ein dickes Öl als Rückstand verbleibt. Es konnte durch Destillation unter 10 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt werden:

- 1) Vorlauf bis 60°,
- 2) Fraktion 60—100°, riecht sehr stechend,
- 3) Fraktion 130—145°,
- 4) Fraktion 145—200°, zum Teil krystallisiert.

Fraktion 2, 3, 4 wurden dann mehrfach weiter unter 10 mm Druck fraktioniert, und so erhielten wir

aus 2) ein Öl vom Siedep. 70—72°, Glutardialdehyd,
 » 3) » » » » 139—140.5°, Glutaraldehydosäure
 » 4) » » » » 190—195, Glutarsäure.

Die Mengenverhältnisse waren folgende:

41.5 g Cyclopenten-ozonid ergaben

2 g Glutardialdehyd oder . . .	4.8 %
18 » Glutaraldehydsäure oder . . .	43.3 »
10 » Glutarsäure (Schmp. 98°) oder	24.1 »
5 » teeriger Rückstand . . .	12 »
Summa 35 g	Summa 84.2 %

Der Verlust beträgt somit 6.5 g oder 15.8 %. Er dürfte sich hauptsächlich auf den Glutaraldehyd beziehen, da dieser Aldehyd sehr flüchtig mit Wasserdampf ist. Das wäßrige Destillat wie die Vorläufe enthalten nicht unerhebliche Mengen davon.

I. Glutardialdehyd, $\text{OCH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$.

Wir fanden den Siedepunkt zu 71—72° unter 10 mm Druck, doch dürfte der Siedepunkt der reinen monomeren Form noch etwas niedriger liegen. Er bildet ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum, welches bei 760 mm Druck fast unzersetzt bei 187—189° übergeht. Der Geruch ist dem des Succindialdehyds ähnlich, etwas milder und süßlicher; er haftet beim Arbeiten den Kleidern an und wird unangenehm ranzig.

Der Glutardialdehyd geht, wie der Succindialdehyd, bei Gegenwart von Spuren von Wasser in eine zähflüssige oder gummiartige, die sogenannte »glasige« Form polymerer Natur über, die sich aber durch Destillation im Vakuum wieder in die dünnflüssige zurückverwandeln läßt. Er reduziert Fehlingsche Lösung bei einigem Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, färbt aber, mit Ammoniak und Essigsäure gekocht, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht kirschrot. Mit Wasserdämpfen ist er sehr flüchtig. Die monomere Form wird von Wasser leicht aufgenommen, nicht aber die glasige. Letztere verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in ein ganz unlösliches, harziges Produkt. Will man die gummiartige Form in Lösung bringen, so depolymerisiert man sie erst durch Erhitzen und tropft sie dann in warmes Wasser. Der Aldehyd scheint leicht der Autoxydation zu unterliegen, leichter als der Succindialdehyd; darauf deuten die bei der Analyse gefundenen Zahlen hin, die immer auf eine geringe Beimengung an Aldehydosäure schließen lassen.

I. 0.1310 g Sbst.: 0.2804 g CO_2 , 0.0958 g H_2O . — II. 0.1312 g Sbst.: 0.2827 g CO_2 , 0.0919 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 51.72, H 6.89.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. » 60.00, » 8.00.

Gef. I. 58.38, II. 58.77. Gef. I. 8.18, II. 7.83.

Es wurde versucht, die Molekular-Refraktion des Glutardialdehyds zu bestimmen. Das frisch destillierte, zunächst dünnflüssige Öl wurde aber bald während der Bestimmung zähflüssig, so daß ein Teil bereits in die polymere gummiartige Form übergegangen war.

$$d_4^{20} = 1.1238, \quad n_D^{20} = 1.45523.$$

Mol.-Ref. Ber. für Dialdoform 25.48. Gef. 24.15.

Ber. für Enolform $[\eta] = 26.42$.

Eine andere frisch destillierte Probe ergab zuerst $i_D^{17.5} = 44^\circ 50'$, nach einer halben Stunde war bereits der Brechungswinkel auf $i_D^{17.5} = 44^\circ 5'$ gesunken, nach weiteren 4 Stunden wurde $i_D^{17.5} = 43^\circ 45'$ abgelesen. Man sieht daraus, daß fortlaufende Veränderung durch Polymerisation stattfand, in der Tat war auch das Öl beinahe fest geworden.

Aus dieser Probe wurde nochmals die Molekularrefraktion berechnet. Es wurde gefunden:

$$d_4^{17.5} = 1.1455, \quad n_D^{17.5} = 1.46718.$$

Mol.-Refr. gef. 24.23, während für Dialdoform Mol.-Refr. ber. 25.48 ergibt.

Aus diesen Resultaten läßt sich darauf schließen, daß wir das polymere Produkt untersucht haben. Für den monomeren Succindialdehyd wurden folgende Werte gefunden¹⁾:

$$d_5^{21.5} = 1.069 \quad \text{und} \quad n_D^{21.5} = 1.42617.$$

Die analogen Werte für den reinen monomeren Glutardialdehyd müßten darnach niedriger, diejenigen der reinen sog. glasigen Form dagegen noch etwas höher liegen, als sie bisher ermittelt wurden.

Vielleicht erhält man den Glutardialdehyd aus einem anderen Kohlenwasserstoff in besserer Ausbeute, damit diese Konstanten genau bestimmt werden können.

Die Eigenschaften der Derivate des Glutardialdehyds sind viel weniger gut ausgeprägt als diejenigen des Succindialdehyds. Es gelang uns bisher nur, ein Derivat fest zu erhalten. Dies ist das

Glutardialdehyd-bis-nitrophenylhydrazon, welches man durch Fällen einer wäßrigen Lösung des Aldehyds mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin erhält. Es ist äußerst leicht in Aceton, leicht in Chloroform und Essigester, schwer in Benzol, Eisessig, Alkohol und Äther, nicht in Ligroin löslich. Beim Versuche, das Nitrophenylhydrazon umzukristallisieren, erhielten wir negative Resultate, indem es dabei verharzte. Die Analyse wurde deshalb mit einem nur durch Chlorwasserstoffsäure gewaschenen Präparat, dessen Schmelzpunkt bei $79-80^\circ$ lag, ausgeführt und ergab noch nicht genau stimmende Werte. Das Bisnitrophenylhydrazon würde sich zur quantitativen Bestimmung des Glutardialdehyds eignen, da es auch aus sehr verdünnter Lösung ausfällt.

II. Halbaldehyd der Glutarsäure, Pentanal-(5)-säure-(1), OHC.CH₂.CH₂.CH₂.COOH.

Die Glutaraldehydsäure ist aus der Rohfraktion III (Sdp. $130-145^\circ$ bei 11 mm Druck) durch zweimaliges Fraktionieren leicht in reinem Zustande zu erhalten. Wir fanden den Siedepunkt unter 9 mm bei $136-138^\circ$, bei $139-140.5^\circ$ unter 10 mm und bei 240° unter 760 mm

¹⁾ Vergl. Harries und Hohenemser, diese Berichte **41**, 257, 904 [1908].

Druck. Sie ist ein farbloses, dickliches Öl, dessen Geruch an den des Pentandials erinnert, aber schwächer als dieser ist. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, von stark saurer Reaktion; ammoniakalische Silberlösung wird schnell, Fehling'sche Flüssigkeit erst in der Wärme reduziert; durch Natronlauge wird sie allmählich verharzt. Die Aldehydsäure oxydiert sich in verschlossenen Gefäßen langsam, an der Luft in einigen Tagen zu Glutarsäure, die dann zum Teil auskristallisiert. Ganz rein ist die Aldehydsäure nur unmittelbar nach frisch erfolgter Destillation im Wasserstoffstrome. Mit einem solchen Präparat wurden alle folgenden Bestimmungen ausgeführt.

0.1588 g Sbst.: 0.302 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.3432 g CO₂, 0.1112 g H₂O.

C₅H₈O₃. Ber. C 51.72, H 6.89.
Gef. » 51.87, 51.72, » 6.96, 6.85.

Molekular-Refraktion und -Dispersion:

$d_4^{18.5} = 1.1657$ (Sdp. 139—140.5°, 10 mm).

$n_D^{18.5} = 1.44774$, $n_D^{18.5} = 1.44973$, $n_D^{18.5} = 1.46078$.

Mol.-Refr. gef.	26.67, 26.75, 27.31.
» ber. für Aldoform		26.81, 27.01, 27.48.
» » » Enloform	⌊	27.82, 27.94, 28.66.
Mol.-Disp. α-γ ber. für Aldoform	0.67.
» » » Enloform	0.84.
» gef.	0.68.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß die Glutaraldehydsäure eine wahre Aldehydsäure ist.

Molekulargewichtsbestimmung. Nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat ergab sich für Eisessig als Lösungsmittel die einfache, für Benzol mehr als die doppelte Molekulargröße.

a) Eisessig: 22.4 g, Sbst.: 0.188 g, D = 0.24.
M₁. Ber. 116. Gef. 135.7

b) Benzol: 23.3 g, Sbst.: 0.2103 g, D = 0.163.
M₁. Ber. 116. M₂. Ber. 232. Gef. 282.4.

Darnach erscheint in Benzol eine Assoziation vor sich zu gehen.

Dielektrizitätskonstante nach der Kondensatormethode von Nernst. Temperatur 17°.

$$D_x = (D_0 - 1) \frac{S - s}{s_0 - s} + 1.$$

D₀ = 7.2 (Dielektrizitätskonstante für Anilin).

S = 6.25 (korrig. Verschiebung für Pentanalensäure).

s = 0.35 (» » » Luft).

s₀ = 1.95 (» » » Anilin).

Mithin ist die Dielektrizitätskonstante = 23.86, und die hohe Zahl läßt erkennen, daß die aldehydischen Eigenschaften überwiegen, denn die entsprechende Konstante der Säuren ist viel kleiner. Der monomere Succindialdehyd hat aber die Zahl 28.5.

Derivate der Pentanalsäure.

Auch das Studium der Derivate der Pentanalsäure zeigt, daß die Aldehydeigenschaften überwiegen. Außer dem Silbersalz gelang es uns nicht, ein leicht krystallisierendes Salz aufzufinden; die Alkali-, die Erdalkali- und die Kupfersalze sind leicht löslich. Das Silbersalz zersetzt sich nach kurzer Zeit.

Schön krystallisieren dagegen das Oxim, das Semicarbazon und das Nitrophenylhydrazon, während das Phenylhydrazon ein dickes, hellgelbes Öl bildet. Sehr eigentümlich ist es, daß diese Derivate bei der Analyse keine scharf stimmenden Werte lieferten, obwohl auf ihre Reinigung peinliche Sorgfalt gelegt wurde. Wir konnten bisher keine Erklärung dafür finden.

Pentanoxim-(5)-säure (1).

2 g Aldehydsäure wurden in wenig Wasser aufgenommen und mit 1.2 g Hydroxylaminchlorhydrat + 1.4 g Natriumcarbonat versetzt. Nach dreitägigem Stehen scheidet sich eine weiße Krystallmasse ab, die zuerst aus heißem absolutem Alkohol und darauf aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der feinen, weißen Nadeln wurde so nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei 110—111° gefunden. Die Analyse ergab einen zu hohen Gehalt an Stickstoff.

0.1166 g Sbst.: 11.7 ccm N (12°, 764.5 mm).

$C_5H_9NO_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 11.98.

Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sank der Schmelzpunkt auf 107—108°, und die Analyse zeigte einen noch größeren Gehalt an Stickstoff.

0.1128 g Sbst.: 11.4 ccm N (10°, 761.3 mm).

$C_5H_9NO_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 12.13.

Pentanalsäure-semicarbazon.

2 g Aldehydsäure werden mit 2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Kaliumacetat in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung vermischt, wobei das Semicarbazon sofort als weißes, schweres Krystallpulver ausfällt. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefert die in Prismen krystallisierende Substanz nach dem Trocknen im Vakuum den konstanten Schmelz- und Zersetzungspunkt 165—166°.

I. 0.1316 g Sbst.: 27.2 ccm N (18°, 762.4 mm). — II. 0.1313 g Sbst.: 0.206 g CO_2 , 0.0764 g H_2O . — III. 0.1352 g Sbst.: 0.2156 g CO_2 , 0.0773 g H_2O . — IV. 0.1112 g Sbst.: 22 ccm N (11°, 760.5 mm). — 0.1334 g Sbst.: 0.2096 g CO_2 , 0.0746 g H_2O .

$C_6H_{11}N_3O_3$. Ber. C 41.6, H 6.4, N 24.3.
 Gef. II. » 42.79, » 6.5, » I. 24.0.
 » III. » 43.49, » 6.39. —
 » II. » 42.85, » 6.4, » IV. 24.22.

Während die für Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werte genau mit den berechneten übereinstimmen, wurde der Gehalt an Kohlenstoff trotz verschiedenartig geleiteter Reinigungsmethoden zu hoch gefunden.

Pentansäure-nitrophenylhydrazon

bildet sich beim Versetzen der wäßrigen Lösung der Aldehydsäure mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin als gelbroter, flockiger Niederschlag. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser werden schöne, goldgelbe Prismen erhalten, die, im Vakuum getrocknet, konstant bei 148.5° schmelzen.

0.1243 g Sbst.: 20.2 ccm N (15° , 751.8 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O_4$. Ber. N 16.73. Gef. N 17.4.

III. Glutarsäure.

Die Fraktion IV (Sdp. $145-200^\circ$) ergab bei einmal wiederholter Destillation einen bei $190-195^\circ$ siedenden Anteil, der fest wurde. Die Krystallmasse wurde zweimal aus siedendem Benzol umkrystallisiert und schmolz dann genau bei 78° . Im Vakuum getrocknet, lieferte sie bei der Analyse für Glutarsäure stimmende Werte.

0.1282 g Sbst.: 0.2144 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.45, H 6.06.

Gef. » 45.61, » 5.72.

Über Cyclohepten-ozonid.

Das für unsere Versuche nötige Cyclohepten bereiteten wir uns nach den Angaben von Markownikoff¹⁾. Wir gingen von 157 g reiner Korksäure aus, welche bei der Destillation ihres Calciumsalzes 23 g reines Cycloheptanon lieferte. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol resultierten 9.5 g Suberol, welche durch Destillation über Phosphorperoxyd 4 g Cyclohepten ergaben. Da von Markownikoff die Molekular-Refraktion noch nicht bestimmt wurde, ermittelten wir bei dieser Gelegenheit diese Konstante.

$d_4^{20} = 0.823$ (Markownikoff: $d_{20} = 0.8245$).

$n_D^{20} = 1.45301$.

Mol.-Refr. Ber. |[—] 31.826. Gef. 31.559.

Markownikoff hat das Cyclohepten aus Suberyljodid mit alkoholischer Kalilauge hergestellt.

Je 2 g Suberen werden, in 20 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zwei Stunden ozonisiert. Das Ozonid scheidet sich fast quantitativ ab und

¹⁾ Markownikoff, Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 409 [1894]; vergl. auch Wislicenus und Mager, Ann. d. Chem. 275, 357 [1893].

schwimmt als farbloses, zähes Öl auf dem Lösungsmittel. Es kann vermittels einer Capillarpipette abgehebert werden und läßt sich durch mehrfaches Aufnehmen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wird es ein sehr dicker Sirup. Derselbe verpufft auf Platinblech schwach, zeigt aber sonst die bekannten Ozonideigenschaften an.

0.1499 g Subst.: 0.3006 g CO₂, 0.1086 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.34, H 8.33.

C₇H₁₂O₄. » » 52.5, » 7.5.

Gef. » 54.69, » 8.1.

Wie man sieht, liegen die gefundenen Werte ziemlich in der Mitte zwischen den für C₇H₁₂O₃ und C₇H₁₂O₄ berechneten Zahlen.

Bei einer anderen Operation schied sich ein festes, dem Cyclohexenozonid sehr ähnliches Ozonid aus¹⁾. Es war aber nicht vollständig unlöslich wie dieses, sondern wurde von Essigester, wenn auch schwer, aufgenommen. Das feste Produkt wurde mit Äther gut gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, welche mit denen der zuerst aufgeführten übereinstimmen.

0.1558 g Subst.: 0.335 g CO₂, 0.1196 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 58.34, H 8.33.

C₇H₁₂O₃. » » 52.5, H 7.5.

Gef. » 55.11, » 8.07.

Die beiden wahrscheinlich identischen Ozonide werden beim Kochen mit Wasser sehr schwer gespalten; erst nach längerer Zeit erhält man eine schwache Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd.

Wenn man 4 g sirupöses Ozonid mit 50 g Wasser 4 Stunden am Rückflußkühler kocht, resultiert eine klare Lösung. Beim Verdampfen des Wassers im Vakuum hinterbleibt ein dicker Sirup, der Fehling'sche Flüssigkeit stark reduziert. Es ließ sich bisher aber nicht feststellen, ob darin der gesuchte Pimelindialdehyd, Pimelinsäurehalb-aldehyd und Pimelinsäure enthalten war, da für diese Untersuchung nicht genügend Substanz zur Verfügung stand.

¹⁾ Ich habe kürzlich bei einer Nachprüfung der Angaben über das Cyclohexen-ozonid gefunden, daß zwei verschiedene feste Cyclohexen-ozonide existieren. Das eine ist fast unlöslich und schmilzt bei 115–120°, das zweite, noch nicht bekannte, bildet sich beim Ozonisieren in Hexan, läßt sich aus Alkohol direkt umkrystallisieren und schmilzt bei ca. 75°; es ist in einer Reihe von Lösungsmitteln, wenn auch schwer, löslich. Über diesen interessanten Befund soll in Kürze referiert werden. C. Harries.

Interessant ist die Tatsache, daß vom Cyclohepten-ozonid 4 g beim Kochen mit Wasser über 4 Stunden bis zur Lösung gebrauchen, während 10 g Cyclopenten-ozonid bereits innerhalb 2 Stunden vollständig zersetzt werden.

Die Spaltung des Cyclohepten-ozonids soll noch genauer verfolgt werden.

291. Hermann Leuchs: Zur Kenntnis der Strychnos-Alkaloide.

I. Mitteilung: Oxydation des Brucins und Strychnins nach einer neuen Methode.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1908.)

Während bei den meisten Alkaloiden der oxydative Abbau wertvolle Aufschlüsse über ihre Konstitution gegeben hat, ist es beim Strychnin und Brucin bisher nicht gelungen, die Oxydation so zu leiten, daß faßbare einheitliche und krystallisierte Produkte in mehr als unbedeutender Menge entstanden. Abzusehen ist dabei natürlich von Substanzen, die bei einer sehr weitgehenden Zerstörung des Moleküls sich bilden. Deshalb ist auch keiner der wenigen Körper, die als Oxydationsprodukte von Strychnin und Brucin beschrieben worden sind, eingehend untersucht oder chemisch charakterisiert. Dies gilt besonders für eine krystallisierte Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$, die Hanssen¹⁾ aus beiden Alkaloiden erhalten haben will und durch deren Gewinnung aus Brucin und Strychnin er für beide ein gemeinsames Radikal $C_{15}H_{17}N_2O_2$ nachgewiesen zu haben glaubte. Da jedoch J. Tafel²⁾ diese Säure, über deren Ausbeute nichts gesagt ist, nach Hanssens Vorschrift nicht darstellen konnte, ist ihre Existenz zweifelhaft.

Eine einzige Säure ist hier zu nennen, die allerdings kein reines Oxydationsprodukt, sondern gleichzeitig durch Nitrogruppen substituiert ist. Bei der Einwirkung von kochender 20-prozentiger Salpetersäure auf Strychnin hat J. Tafel³⁾ die krystallisierte Säure $C_{10}H_5N_3O_8$ erhalten, die zwei Nitro- und eine Carboxylgruppe enthält und die als Dinitrostrycholcarbonsäure bezeichnet worden ist. Die Mißerfolge bei der Oxydation der Alkaloide haben wohl ihre Ursache darin, daß diese wie die entstehenden Oxydationsprodukte zu empfindlich sind gegen oxydierende Agenzien.

¹⁾ Diese Berichte **17**, 2849 [1884]; **18**, 777 und 1917 [1885]; **20**, 453 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. **301**, 297; **304**, 36. ³⁾ Ann. d. Chem. **301**, 336.