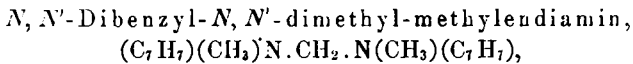


Es ist auch gelungen, denselben Körper, das



aus Formaldehyd und Benzyl-methylamin synthetisch herzustellen. Wenn man eine wäßrige Lösung von salzsaurem Benzyl-methylamin mit Formaldehydlösung einige Stunden stehen läßt und dann alkalisch macht, so enthält das ausfallende Öl neben Benzyl-methylamin in beträchtlicher Menge einen Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$, der mit dem oben beschriebenen identisch ist. Insbesondere liefert er beim Eindampfen mit Salzsäure Formaldehyd und salzsaures Benzyl-methylamin.

41. A. Wohl und B. Mylo: Über den Weinsäure-dialdehyd.

[Mitteilung a. d. Organisch-chemischen Labor. d. Techn. Hochschule Danzig] (Eingegangen am 18. Januar 1912; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. A. Wohl.)

Die Kohlehydrate sind Oxyaldehyde oder Oxyketone oder dazu gehörige Acetale, und dieser Umstand verleiht auch den niederen Gliedern der Oxyaldehyd-Gruppe in der Fettreihe als einfachsten Formen der Aldehydzucker ein gewisses Sonder-Interesse. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der eine von uns seit einer Reihe von Jahren sich bemüht, die hier vorhandenen Lücken auszufüllen. Da der Abbau der Zuckerarten sowohl bei Anwendung der eigenen ältesten Methode¹⁾, wie nach den später neu gefundenen Arbeitsweisen²⁾ bisher versagt hat, sobald es sich darum handelte, von der C_4 -Reihe in die C_3 -Reihe überzugehen³⁾, so mußte der Weg des Aufbaues eingeschlagen werden. Es sind dann nach wesentlich gleichartigen Methoden der Glycerinaldehyd⁴⁾, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, und der Methylglycerinaldehyd⁵⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, nach einem anderen Verfahren der Amido-milchsäurealdehyd⁶⁾, $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, und endlich der Milchsäurealdehyd⁷⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, synthetisch erhalten worden. Als nächster Schritt zur Vervollständigung des Gebietes bot sich die Aufgabe, einen Oxydialdehyd, vor

¹⁾ B. 26, 730 [1893]; 30, 3101 [1897]; 32, 3666 [1899] usw.

²⁾ O. Ruff, 31, 1573 [1898]; 32, 550 [1899]; 32, 3672 [1899]. C. Neuberg, Bio. Z. 7, 527 [1908].

³⁾ B. 32, 3669 [1899]; 34, 1365 [1901].

⁴⁾ B. 31, 1796, 2394 [1898]; 33, 3095 [1900].

⁵⁾ B. 35, 1904 [1902]. ⁶⁾ B. 40, 92 [1907]. ⁷⁾ B. 41, 3599 [1908].

allem also den oft gesuchten¹⁾ Doppelaldehyd der Weinsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, herzustellen. Die Schwierigkeit der Synthese liegt darin, daß die meisten üblichen Arbeitsweisen von vornherein ausgeschlossen erscheinen. Oxyaldehyde sind gegen Alkalien und Säuren höchst empfindlich und ihre gegen Alkali unempfindlichen Acetale tauschen wiederum substituierte Gruppen außerordentlich schwer aus.

Andererseits verbietet die große Empfindlichkeit der Acetale gegen Säuren alle Oxydations-, Reduktions- und Austauschverfahren in saurer Lösung. Wir haben dann auch, ähnlich wie bei den früheren Versuchen des einen von uns, die zum Milchsäurealdehyd führten, in mehr als 2-jähriger Arbeit eine sehr große Anzahl vergeblicher synthetischer Versuche angestellt, ehe die Lösung der Aufgabe gelang.

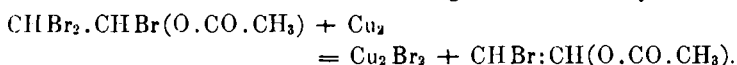
Im Folgenden sei zunächst eine kurze Übersicht der hauptsächlich verfolgten Arbeitswege gegeben, die zum Aufbau des Weinsäurealdehydes führen sollten. Natürlich konnten die geprüften Reaktionsmöglichkeiten nicht in allen Fällen bis zur erschöpfenden Klärstellung ihres Verlaufes verfolgt werden, sondern die Versuche wurden abgebrochen, sobald die Ergebnisse eine synthetische Verwendbarkeit auszuschließen schienen.

Zuerst war daran gedacht worden, Derivate des Dichlor- oder Dibromaldehydes durch Halogenentziehung, insbesondere mittels fein verteilten Kupfers aus Kupferwasserstoff oder anderer Metalle in geeignete Derivate der C_4 -Reihe überzuführen. Da dies an den Acetalen weder direkt noch unter Ersatz des Halogens durch Schwefel gelang, wurde ebenso erfolglos versucht, das Halogen durch Acetatgruppen oder den Hydrazinrest zu ersetzen; auch die freien Dihalogenaldehyde werden z. B. von molekularem Silber nur bei hohen Temperaturen und unvollständig angegriffen. Leichter wirken Metalle, z. B. Kupfer, auf freie Halogen-thioaldehyde ein, wobei neben dunklen, hochsiedenden Substanzen, vermutlich Polymerisationsprodukten des Acetylens, Schwefelkupfer und Schwefelhalogenür entstehen.

Da sich Säurebromide an Aldehyde anlagern, so wurde dann versucht, das Additionsprodukt aus Dibromaldehyd und Acetyl bromid mit Kupfer zu behandeln, in der Hoffnung, daß die verschiedenartig gebundenen Bromatome verschieden leicht herausgenommen werden könnten. Die Reaktion verlief aber in anderem

¹⁾ Vergl. dazu B. 34, 1498, 2796 [1901]; 39, 3676 [1906]; Bio. Z. 7, 527 [1908].

Sinne, nämlich unter Fortnahme je eines Halogens an den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen und Bildung von Bromvinyl-acetat:



Über diese von Hrn. Dr. Mylo an anderen Halogenaldehyden weiter verfolgte Beobachtung wird dieser in nächster Zeit berichten.

Als ein besonders milde wirkendes Methoxylierungsmittel für den Dibromaldehyd sollte Magnesiummethylat versucht werden, es trat aber auch dabei Kondensation ein und dann Spaltung des aldehydischen Kondensationsproduktes in Alkohol und Säure; der alkoholische Anteil ließ sich in Form eines Tribrom-oxyketons der Butanreihe, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ oder $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, isolieren.

Allen diesen Versuchen lag der Gedanke zugrunde, unsymmetrisch substituierte Derivate des Glyoxals zu gewinnen, die dann durch Halogenentziehung an nur einem Kohlenstoffatom oder kondensierende (Pinakon-) Reduktion usw. zu Butanverbindungen verknüpft werden sollten. Für den letztgenannten Weg erschien besonders das Halbacetal des Glyoxals, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$, geeignet; leider ist es nicht bekannt¹⁾, und ein Versuch, es durch neutrale Oxydation (Wasserstoffabspaltung²⁾) aus Glykolaldehyd-acetal, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, herzustellen, lieferte als Hauptspaltungsprodukt Alkohol. Das Tetraacetat des Glyoxals, $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, wäre vielleicht bei gelinder Wasserstoffzuführung halbseitig reduzierbar; die Verbindung entstand aber weder aus polymerem Glyoxal, noch aus der Bisulfitverbindung. Im letzteren Falle wurde mit Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas das symmetrische Dichlor-glykoldiacetat, $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})\text{CHCl} \cdot \text{CHCl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ ³⁾ erhalten.

Eine zweite Reihe von Versuchen nahm ihren Ausgang von dem Diäthoxy-essigester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Higley⁴⁾ hat gezeigt, daß beim Essigester mittels Natrium in indifferenten Lösungsmitteln unter Umständen ein Zusammentritt zweier Estermolekeln, nach Art der Pinakon-Kupplung der Ketone, herbeigeführt werden kann. In der Tat läßt sich eine solche Kondensation auch am Diäthoxyessigsäureester erzielen, aber der Vorgang lieferte trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen nur annähernd 20% Ausbeute an einem Rohprodukt, das zwar ohne Zweifel das gesuchte Oxyketon-dialdehydacetal, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, enthielt, aber nicht völlig rein war und auch durch

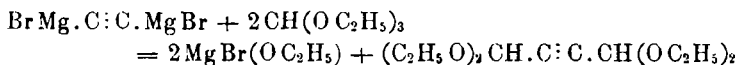
¹⁾ B. 36, 1935 [1903]. ²⁾ Vergl. Bouveault, Bl. [4] 3, 119.

³⁾ Vergl. Prudhomme, J. 1870, 438. ⁴⁾ Am. 37, 293 [1907].

indifferenten Medium zu oxydieren, überwunden war, und zwar durch Einwirkung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf die Quecksilberverbindung des Dihydrazides, zeigte sich, daß schon beim Erhitzen der entstandenen Azoverbindung in Alkohol statt einer Stickstoffabspaltung eine Sprengung der Kohlenstoffkette eintrat unter Bildung von Orthoameisensäure-triäthylester.

* Aus diesen und anderen, hier übergangenen Erfahrungen ergab sich der Schluß, daß der symmetrischen Verknüpfung zweier acetalisierter Radikale der C₂-Reihe zu Butan-dialdehyden allzu große Schwierigkeiten entgegenstünden, und es wurde nun der Weg eingeschlagen, zwei acetalisierte Radikale der C₁-Reihe mit einer Verbindung der C₂-Reihe zu verknüpfen. Hier führte der erste Versuch zum gewünschten Ziele. Durch neuere Arbeiten ist bekannt geworden, daß man aus den Salzen der substituierten Acetylderivate unter Einwirkung von Orthoameisensäure-ester Acetale von Acetylen-aldehyden herstellen¹⁾ kann; so ist von Viguiet²⁾ aus CH₃.C:C.MgJ der Tetrolaldehyd, CH₃.C:C.CHIO, gewonnen worden.

Danach konnte ein Disalz des Acetylens selbst unmittelbar das Doppelacetal des Dialdehydes der Acetylen-dicarbonsäure, (C₂H₅O)₂CH.C:C.CH(O C₂H₅)₂, liefern. Der Versuch ist in der Tat, wie wir fanden, gelegentlich einer Untersuchung über das Acetylenmagnesiumbromid schon vor einigen Jahren von Jotsitch und Mitarbeitern³⁾ mit Erfolg angestellt worden, aber außer dem unten zitierten kurzen Bericht in der Chemiker-Zeitung über die Sitzung der Russischen Chemischen Gesellschaft, in der die Arbeit vorgetragen wurde, ist nichts darüber in die Literatur gelangt. Wir gingen auch vom Brommagnesiumdoppelsalz des Acetylens, BrMg.C:C.MgBr, aus, das nach Jotsitch⁴⁾ aus Äthylmagnesiumbromid und Acetylen gewonnen wird, und erhielten nach Überwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten nach der Gleichung



das Doppelacetal des Acetylendialdehyds in einer Ausbeute von etwa 30—40%. Die Verbindung erwies sich in höchstem Maße säureempfindlich, und da sich aus den Spaltungsprodukten, vielleicht unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, Säuren bilden, schreitet beim Aufbewahren die Zersetzung, an dem wachsenden Reduktionsvermögen gegen Silberlösung erkennbar, weiter fort. Es gelingt aber durch

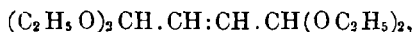
¹⁾ Bodroux, C. r. 138, 92 [1904]. ²⁾ C. r. 152, 1490 [1911].

³⁾ Ch. Z. 31, 979 [1907]. ⁴⁾ Bl. [3] 28, 922 [1902].

einen schon beim Acetal des Methylglyoxals¹⁾ angewendeten Kunstgriff — Zugabe einer sehr kleinen Menge Piperidin —, die Verbindung haltbar zu machen. Die leichte Zersetzlichkeit der Substanz ist vielleicht die Ursache, daß über ihre weitere Untersuchung nichts bekannt geworden ist.

Die Richtung auf das verfolgte Ziel war gegeben, wenn es gelang, dieses Doppelacetal des Acetylendialdehyds stufenweise zu reduzieren. Wir benutzten als Wasserstoffüberträger Palladium nach Paal-Skita, mußten das Verfahren aber der Bedingung anpassen, in ziemlich stark alkoholischer und neutraler Lösung zu arbeiten. Paal verwendet alkalische Flüssigkeiten, die aber durch Alkohol gefällt werden, Skita ein saures Medium. Indem wir das nach Skita mit Gummi arabicum hergestellte Palladiumreagens sorgfältig neutralisierten und durch vorherige Dialyse von Salz befreiten, konnten wir verhindern, daß bei Zugabe der alkoholischen Lösung der Substanz Ausflockung eintrat. In dieser Form dürfte sich das Verfahren für Reduktion in neutraler Lösung allgemein empfehlen.

Die von der Theorie nahegelegte Erwartung, daß die Reduktion bei der ersten Additionsstufe stehen bleiben würde, hat sich durchaus bestätigt. Es wird mit wesentlich größerer Reaktionsgeschwindigkeit die für 2 Atome berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen und glatt das Doppelacetal des einfach ungesättigten Dialdehyds, wie die weiteren Ergebnisse zeigen, wohl des Maleindialdehyds,



gebildet.

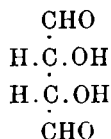
Damit war der weitere Weg auf Grund der früher am Acroleinacetal gewonnenen Erfahrungen gegeben. Oxydation mit Permanganat in wäßriger Lösung lieferte das Doppelacetal des Weinsäuredialdehyds, $(C_7H_3O)_2CH.CH(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$, und dieses Doppelacetal gab bei vorsichtiger hydrolytischer Spaltung mit sehr verdünnten Säuren den gesuchten freien Weinsäuredialdehyd, $CHO.CH(OH).CH(OH).CHO$.

Die Zugehörigkeit der Substanz zu den Zuckerarten äußert sich nicht nur im Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, sondern auch in einem schwach süßen Geschmack der bei der Hydrolyse erhaltenen Lösung. Wird diese Lösung nach Entfernung der Säure konzentriert und längere Zeit in der Kälte belassen, so krystallisiert ein sicherlich wohl höher molekulares, in Wasser schwer lösliches Produkt aus, das die Zusammensetzung des Aldehyds besitzt. Die fast völlige Unlöslichkeit ließ eine Molekulargewichtsbestimmung erst zu, nachdem der

¹⁾ B. 41, 3617 [1908].

Körper durch gelindes Erwärmen wieder in wäßrige Lösung gebracht war, und dann wurde der für das einfache Molekül berechnete Wert gefunden. Dieser änderte sich auch nicht, wenn die Lösung für sich oder mit größeren Mengen Säure erwärmt wurde, so daß die dabei eintretende, an der Färbung und am Rückgang der Kupferzahlen erkennbare Umsetzung keine Kondensation (Reversion) darstellt.

Die Oxydation zu Mesoweinsäure zeigt, daß hier der Mesoweinsäurealdehyd in sterischer Formulierung:



vorliegt. Die Verbindung liefert ein Dioxim und ein Diphenylhydrazon, aber auch bei längerem Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Acetylchlorid.

Der zu diesem Versuch notwendige Kupferwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Vorländer und Meyer¹⁾ hergestellt. Nach intensivem Waschen des Kupferwasserstoffs mit Wasser wurde das Wasser mit Alkohol, dieser mit Äther verdrängt; der Kupferwasserstoff kam in ätherfeuchtem Zustande zur Verwendung. Seine Menge wurde wenigstens annähernd so ermittelt, daß die Suspension eines bestimmten Teiles des ätherfeuchten Materials in Wasser einige Zeit gekocht und die Kupfermenge zur Wägung gebracht wurde.

16 g Kupferwasserstoff wurden im Kölbchen mit aufgesetztem Kühler mit 32 g Acetylchlorid übergossen. Unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung, die sich allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit steigerte, vollzog sich die Reaktion, die im wesentlichen nach ungefähr 1 Stunde beendet war. Organische Substanz und Kupferchlorür wurden mit trockenem Äther voneinander getrennt. Durch Fraktionieren der ätherischen Lösung mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne ließ sich zunächst eine Fraktion vom Sdp. 50—77° und durch weitere Destillation im Vakuum die Fraktion vom Sdp. 40—59° (14.5 mm) herausarbeiten.

¹⁾ A. 320, 143. Es sei hier darauf hingewiesen, daß das Arbeiten mit trockenem Kupferwasserstoff, wenigstens mit größeren Mengen desselben, nicht unbedenklich ist, da infolge der Oxydation an der Luft und der dadurch bedingten Erwärmung explosionsartige Zersetzung eintreten kann. Dagegen ist das Hantieren mit dieser Substanz in ätherfeuchtem Zustande ungefährlich.

Das Destillat vom Sdp. 50—77° enthielt neben Acetylchlorid reichliche Mengen von Essigsäureäthylester. Durch vorsichtige Behandlung mit in eiskaltem Wasser suspendiertem Calciumcarbonat ließ sich das Säurechlorid entfernen und der Essigester in reiner Form gewinnen.

Die zweite Fraktion (Sdp. 40—59°) ergab bei erneuter Destillation unter 144 mm mäßige Mengen einer bei 113—115° siedenden Substanz, die unter Atmosphärendruck bei 163—166° destillierte.

0.1692 g Sbst.: 0.3075 g CO₂, 0.1087 g H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.56, » 7.14.

Nach Siedepunkt, Analyse und Geruch (Vergleichspräparat) handelte es sich um Äthyliden-diacetat. Seine Bildung ist auf einen Gehalt des verwendeten Acetylchlorids an Essigsäure zurückzuführen.

Bei der Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Acetylchlorid entsteht also durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff zunächst Acetaldehyd, der teilweise zu Alkohol reduziert wird, teilweise mit Acetylchlorid die Additionsverbindung



liefert, die mit der gleichzeitig anwesenden Essigsäure unter Bildung von Äthyliden-diacetat reagiert; hierbei dient der Kupferwasserstoff als Salzsäure bindendes Mittel.

Einwirkung von Magnesium-methylat auf Dibromacetaldehyd.

1.22 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) ganz blankes Magnesiumband wurden mit ca. 40 ccm wasserfreiem Methylalkohol am Rückflußkühler in Magnesiummethylat übergeführt. Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bei gelinder Wärme unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurde das feinpulverige Methylat in 50 ccm trockenem Äther suspendiert und mit 10.1 g Dibromaldehyd ($\frac{1}{20}$ Mol.) mehrere Tage lang zum Sieden des Äthers erhitzt.

Zur Entfernung unzersetzten Magnesiummethylates wurde die ätherische Lösung nach dem Filtrieren mit Kohlensäure gesättigt, vom entstandenen Niederschlage wieder filtriert und dann der Destillation unterworfen. Nach dem Verjagen des Äthers ließen sich aus dem Rückstande unter vermindertem Druck und mit Hilfe einer Mehrkugelkolonne ohne Schwierigkeit 2.3 g einer bei 77—79° siedenden Substanz (14—16 mm) herausdestillieren. Farbloses, ähnlich dem Dibromaldehyd riechendes Öl. Es rötete Fuchsin-schwellige Säure.

0.4009 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 0.2713 g AgBr.

C₄H₅O₂Br₂. Ber. C 14.77, H 1.54, Br 73.85.
Gef. » 14.25, » 1.66, » 73.72.

Für einen Körper, entstanden durch aldolartige Kondensation von 2 Mol. Dibromaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoffsäure, würde sich berechnen:

C 14.86, H 0.93, Br 74.30.

Je nach der Stelle im Molekül, an der die Bromwasserstoffabspaltung erfolgt, müßte zunächst eine Verbindung der Zusammensetzung CHBr₂.CO.CHBr.CHO oder CH₂Br.CO.CBr₂.CHO resultieren. Nach der Analyse liegt in der isolierten Substanz ein Reduktionsprodukt vor, und zwar wohl einer der beiden, den genannten Aldehyden entsprechenden primären Alkohole, deren Bildung durch Einwirkung des Magnesiummethylates auf den Aldehyd unter Oxydation eines äquivalenten Anteils zur Säure zustande käme. Die Substanz wäre also als ein Tribrom-butanolon der Zusammensetzung

CHBr₂.CO.CHBr.CH₂(OH) oder CH₂Br.CO.CBr₂.CH₂(OH)
anzusprechen.

symm. Dichlor-äthylenglykol-diacetat aus Glyoxal-natriumbisulfit, (CH₃CO.O)ClCH.CHCl(O.COCH₃).

In die Suspension von 18 g fein zerriebenem Glyoxal-natriumbisulfit ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 45 g Essigsäureanhydrid (etwas mehr als $\frac{1}{10}$ Mol.) wurde unter kräftigem Umschütteln gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es trat allmählich ziemlich starke Erwärmung des Reaktionsgemisches unter Abscheidung von Kochsalz ein. Die mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit wurde nach dreitägigem Stehen direkt der Destillation im Vakuum unterworfen. Um Feuchtigkeit fernzuhalten, wurde zwischen Pumpe und Vorlage ein Phosphorpentoxyd-Rohr geschaltet. Bis Badtemperatur 70° ging hauptsächlich Essigsäure neben wenig Essigsäureanhydrid über. Der Destillationsrückstand wurde zur Entfernung anorganischer Substanz mit trockenem Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung konnte nach dem Verdampfen des Äthers durch Destillation im Vakuum zunächst eine Fraktion 113—123° (13—14 mm) erhalten werden, aus der sich bei erneuter Destillation 1.6 g der Additionsverbindung vom Sdp. 110—115° (14 mm) abtrennen ließen. Dickflüssiges Öl von stechendem, dem Acetylchlorid ähnlichen Geruch.

0.2935 g Sbst : 0.3661 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₆H₈O₄Cl₂. Ber. C 33.49, H 3.72.
Gef. » 34.02, » 3.96.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser. Durch Alkali wird sie beim Erwärmen unter Zersetzung gelöst. Sie ist nur kurze Zeit haltbar; schon nach zweitägigem Stehen war bei einem Präparat voll-

kommene Zersetzung unter Abscheidung eines festen Bodenkörpers (wahrscheinlich polymeres Glyoxal) eingetreten.

Die Bildung des Dichlor-äthylenglykol-diacetates bei der geschilderten Reaktion ist wohl so zu erklären, daß zunächst das Essigsäureanhydrid von der gasförmigen Salzsäure in Acetylchlorid übergeführt wird und daß sich dieses an freies Glyoxal, entstanden durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Bisulfitverbindung, anlagert. Die Darstellung des Additionsproduktes aus polymerem Glyoxal und Acetylchlorid gelingt nicht.

Das symmetrische Dichlorglykoldiacetat ist bereits von Prudhomme¹⁾ durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Acetylen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhalten worden. Die Verbindung siedet nach den Angaben dieses Verfassers unter 20 mm Druck um 120°.

Einwirkung von Kalium auf den Diäthoxy-essigester.

Bildung des Monoxy-weinsäuredialdehyd-acetals,
 $(C_2H_5O)_2CH.CO.CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$.

8 g Kalium ($\frac{2}{10}$ Mol.), die durch Schütteln mit heißem Xylol oder besser Paraffin²⁾ fein gekörnt waren, wurden nach dem Waschen mit Petroläther mit 35 ccm trockenem Äther übergossen und mit 17.6 g Diäthoxyessigester³⁾ ($\frac{1}{10}$ Mol.), gelöst in 25 ccm Äther, unter Kühlung mit Eis im Verlaufe einer halben Stunde in Reaktion gebracht. Unter gelindem Sieden des Äthers trat allmählich Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach Zugabe der gesamten Menge Ester wurde das Reaktionsgemenge noch 1 Stunde im Eise, dann ca. 1½ Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei durch häufigeres Umschütteln für einen Fortgang der Reaktion zwischen Ester und unzersetztem Kalium Sorge getragen wurde.

Nach dem Abgießen vom Alkoholat-Niederschlage, der noch etwas metallisches Kalium enthielt, wurde die ätherische Lösung in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure (ca. 5.5-n.) genau neutralisiert, dann zunächst bei Atm.-Druck der Äther verdampft, und darauf im Vakuum bei 40° der Alkohol vollständig abgetrieben. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung des zum Teil kolloidal gelösten Kaliumchlorides mit soviel Wasser durchgeschüttelt, daß das Salz gerade in Lösung ging. Nach mehrmaligem Ausschütteln der wäßrigen Schicht mit Äther wurden die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und darauf der Destillation unterworfen. Nach dem Verdampfen des Äthers mit einer Mehrkugelkolonne konnte durch Destillation im gewöhnlichen Vakuum zunächst eine kleine Menge eines leicht flüchtigen Produktes abdestilliert werden, das nicht näher untersucht wurde, dann folgte im hohen Vakuum eine Fraktion vom Sdp. 70–90° (0.23–0.27 mm), die bei erneuter Destillation

¹⁾ J. 1870, 438.

²⁾ B. 21, 1464 [1888].

³⁾ Darstellung siehe A. Wohl und M. Lange, B. 41, 3612 [1908].

ein zwischen 67—72° siedendes Produkt (0.09—0.11 mm) in sehr mäßiger Ausbeute lieferte.

Der größte Teil des Diäthoxyessigesters wurde unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in ein auch im hohen Vakuum nicht destillierbares Produkt von stark sirupöser Beschaffenheit verwandelt.

0.1860 g Subst.: 0.3799 g CO₂, 0.1482 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₆. Ber. C 54.54, H 9.09.

C₁₂H₂₂O₆. Ber. » 54.96, » 8.40.

Gef. » 55.70, » 8.85.

Trotzdem die Analysenzahlen immerhin besser auf das Diketon, CH(OC₂H₅)₂.CO.CO.CH(OC₂H₅)₂, stimmen, das auch sehr wohl entstanden sein konnte, so ist die Substanz nach ihren Eigenschaften doch eher als das Ketol, CH(OC₂H₅)₂.CO.CH(OH).CH(OC₂H₅)₂, anzusprechen.

In Wasser war die Verbindung mit schwach saurer Reaktion etwas löslich, dagegen löste sie sich leicht in Alkali; aus alkalischer Lösung konnte sie durch vorsichtigen Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Sie reduzierte Silberlösung unter Spiegelbildung und in der Wärme energisch Fehlingsche Lösung. Eisenchlorid erzeugte selbst in ganz verdünnter Lösung tiefrote Färbung. Mit essigsäurem Phenylhydrazin entstand ein rotbraunes Öl, das aber nur teilweise erstarrte. Obgleich die Versuchsbedingungen bei der Reaktion zwischen Diäthoxyessigestern und Kalium mannigfaltig abgeändert wurden, ließ sich das Ketol weder in besserer Ausbeute, noch in größerer Reinheit erhalten. Analoge Versuche mit Natrium zeigten noch unbefriedigendere Resultate.

Monoäthoxy-essigsäure-piperidid CH₃(OC₂H₅).CO.NC₅H₁₀
durch Einwirkung von Natrium auf das Diäthoxy-essigsäure-piperidid.

1.5 g fein gekörntes Natrium (¹/₁₅ Atom) wurden im Kölbchen mit Rückflußkühler mit 40 ccm Äther übergossen und im Laufe einer halben Stunde mit 7.2 g frisch destilliertem Diäthoxyessigsäure-piperidid¹⁾ (¹/₃₀ Mol.) in Reaktion gebracht. Unter Erwärmung der Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden trat allmählich Umwandlung des Metalles in einen flockigen Niederschlag ein. Nach ungefähr 1¹/₂ Stunden war die Hauptreaktion im wesentlichen vorüber. Durch vielstündiges Schütteln auf der Maschine wurden auch die letzten Anteile des Metalles mit dem Piperidid umgesetzt. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch mit alkoholischer Salzsäure (4—5-fachnormal) genau neutralisiert, wozu die dem Metall entsprechende Menge not-

¹⁾ Darstellung siehe A. Wohl und M. Lange, B. 41, 3614 [1908].

wendig war, dann Alkohol und Äther im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert, der Rückstand in 50—60 ccm Äther aufgenommen und die ätherische Suspension zur Entfernung des zum Teil kolloidal gelösten Natriumchlorides mit ca. 0.4 ccm Wasser durchgeschüttelt; auf diese Weise ließ sich vollständiges Ausflocken des Kochsalzes erreichen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung ergab nach dem Verdampfen des Äthers mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne ein schwach gelb gefärbtes Öl, aus dem sich durch Destillation im hohen Vakuum (0.13—0.15 mm) 3.3 g einer bei 77—78° siedenden Substanz herausdestillieren ließen, während ca. 2 g eines dickflüssigen Öles im Rückstande verblieben. Bei nochmaliger Destillation konnte reines Äthoxy-essigsäure-piperidid vom Sdp. 72—74° (0.08—0.11 mm, Badtemperatur 115—120°) erhalten werden. Ausbeute 50—55 % der Theorie.

0.2041 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.1847 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.4°, 771.5 mm).

C₉H₁₇O₂N. Ber. C 63.16, H 9.94, N 8.19.

Gef. » 63.04, » 10.12, » 8.14.

Farbloses, in Wasser leicht lösliches Öl von piperidinähnlichem Geruch, das sich beim Erwärmen der wäßrigen Lösung ähnlich dem Diäthoxyessigsäure-piperidid wieder ausscheidet.

Diäthoxy-essigsäure-hydrazid, CH(OC₂H₅)₂.CO.NH.NH₂.

88 g Diäthoxyessigsäure-äthylester (1/2 Mol.) werden in 50 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis mit 34 g wasserfreiem Hydrazin¹⁾ (1 Mol.), das frei von Ammoniak ist, versetzt. Es tritt ziemlich starke Erwärmung ein. Fast momentan beginnt die Abscheidung einer geringen Menge krystallinischer Substanz, die aus Oxalyl-hydrazid besteht. Dieses tritt fast immer auf, da der Diäthoxyessigsäure-äthylester in der Regel durch Oxalester verunreinigt ist. Nach 10-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler wird das Oxalylhydrazid abgesaugt, der Alkohol im Vakuum verdampft (Badtemperatur zum Schluß bis 90°) und der Rückstand im hohen Vakuum destilliert. Sdp. 110° (0.05 mm, Badtemperatur 150°), Sdp. 107—109° (0.1 mm, Badtemperatur 140°), Sdp. 124—128° (0.45 mm, Badtemperatur 165—175°), Ausbeute 65 g = ca. 80 % der Theorie. Bei Verwendung eines noch größeren Überschusses an Hydrazin kann die Ausbeute bis auf 86 % der Theorie gesteigert werden. Dagegen wird sie kleiner, wenn an Stelle des wasserfreien Hydrazins das Hydrat benutzt wird. (Ausbeute ca. 64 % der Theorie.)

¹⁾ Raschig, B. 43, 1927 [1910].

Aus dem nach einiger Zeit teilweise krystallisierenden Destillationsrückstand läßt sich durch Trocknen auf Ton das unten beschriebene disubstituierte Hydrazinderivat, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, isolieren.

Bei der Darstellung des Diäthoxyessigsäure-hydrazids ist darauf zu achten, daß nicht größere Mengen als ungefähr 90 g Diäthoxyessigester auf einmal verarbeitet werden, da sonst die Ausbeute heruntergeht. Dies hat seine Ursache in der bei der Destillation erfolgenden Zersetzung des Hydrazides in Hydrazin und die disubstituierte Verbindung (s. u.), die um so mehr in die Erscheinung tritt, je größer die zu destillierende Menge ist und je langsamer destilliert wird.

Das in der Regel schwach blau gefärbte Destillat erstarrt beim Erkalten vollständig zu einer farblosen, aus haarförmigen Krystallen bestehenden Masse von paraffinartiger Konsistenz. Schmp. 43--45°.

0.2978 g Sbst.: 0.4834 g CO_2 , 0.2368 g H_2O . — 0.2647 g Sbst.: 40.4 ccm N (17°, 748 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 44.44, H 8.64, N 17.28.

Gef. » 44.27. » 8.89, » 17.42.

Das Diäthoxy-essigsäure-hydrazid ist leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. In ätherischer Lösung erzeugt in Äther gelöste Oxalsäure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag. Mit alkoholischer Silbernitratlösung entsteht eine stark voluminöse, weiße Fällung.

Bis-[diäthoxy-acetyl]-hydrazin,

$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

In die Lösung von 97 g Diäthoxy-essigsäure-monohydrazid (0.6 Mol.) in 300 ccm absolutem Alkohol werden im Verlaufe von 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stunden in der Siedehitze 325 g gelbes Quecksilberoxyd ($\frac{1}{4}$ mehr als 1.2 Mol. entspricht) eingetragen¹⁾. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung vollzieht sich die Oxydation zum Dihydrazid, das durch das überschüssige Quecksilberoxyd in die Quecksilberverbindung (s. u.) übergeführt wird. Nach Zugabe der gesamten Menge Metalloxyd wird das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird der Alkohol, am besten im Vakuum, vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Äther zur Entfernung geringer Verunreinigungen gewaschen und, in ziemlich viel frischem Äther suspendiert, unter stetem Schütteln mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ätherische Filtrat ergibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein aus

¹⁾ Vergl. Curtius, J. pr. [2] 50, 300.

ziemlich reiner Hydrazinverbindung bestehendes krystallisiertes Produkt, das zur vollständigen Reinigung in Wasser gelöst und mit überschüssigem Quecksilberacetat gefällt wird. Die gut gewaschene Quecksilberverbindung wird nach dem Trocknen wieder in Äther mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Ausbeute an Dihydrasid beträgt 70—73 % der Theorie. Um analysenreines Material zu erhalten, wird die Substanz aus einem Gemisch von Benzol und ziemlich viel leicht siedendem Petroläther umkrystallisiert. Haarfeine, büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmp. 67—70°.

0.2034 g Sbst.: 0.3656 g CO₂, 0.1484 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 18.3 ccm N (16°, 770 mm).

C₁₂H₂₄O₆N₂. Ber. C 49.31, H 8.22, N 9.59.

Gef. » 49.02, » 8.16, » 9.93.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. In wäßriger Lösung gibt sie mit den Acetaten der meisten Schwermetalle in Wasser schwer lösliche, amorphe oder krystallinische Fällungen, die wie die Quecksilber-, Kupfer- oder Bleiverbindung zur Reinigung des Hydrazides verwendbar sind.

Blei-doppelverbindung, (CH(OC₂H₅)₂CON)₂Pb + Pb(C₂H₃O₂)₂. Aus dem Dihydrasid und krystallisiertem Bleiacetat am besten in heißer, alkoholischer Lösung. Beim Erkalten fallen nadelförmige Krystalle aus, die zur Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0.2665 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.2871 g Sbst.: 9.1 ccm N (20.6°, 757.5 mm).

C₁₂H₂₂O₆N₂Pb + PbC₄H₆O₄. Ber. C 23.36, H 3.41, N 3.41.

Gef. » 23.33, » 3.73, » 3.61.

Mit basischem Bleiacetat ergibt die wäßrige Lösung des Dihydrasides einen krystallinischen Niederschlag von ähnlicher Zusammensetzung, (CH(OC₂H₅)₂.CON)₂Pb + Pb(OH)C₂H₃O₂ + aq).

Prismatische Nadeln aus Wasser.

Kupferverbindung. Entsteht als blaugrüner, flockiger Niederschlag beim Fällen des Dihydrasides in wäßriger Lösung mit Kupferacetat. Nach intensivem Waschen mit Wasser wird die Metallverbindung mit Alkohol und Äther, dann im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Da der Niederschlag leicht das Filter verstopft, so bedient man sich vorteilhafterweise zur Trennung der Zentrifuge.

0.1789 g Sbst.: 0.2629 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 14.2 ccm N (19.5°, 765 mm).

C₁₂H₂₂O₆N₂Cu. Ber. C 40.72, H 6.22, N 7.92.

Gef. » 40.08, » 6.65, » 8.09.

Quecksilberverbindung. Dieselbe wird erhalten durch Fällung der wäßrigen Lösung des Dihydrasides mit einem kleinen Überschuß von Quecksilberacetat. Farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag in quantitativer Ausbeute. Die Verbindung hat die normale Zusammensetzung. Zersetzt sich

bei 265—270° in Quecksilber und die Azoverbindung $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (s. u.).

0.3835 g Sbst.: 0.1811 g HgS.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. Hg 40.82. Gef. Hg 40.69.

Wie bereits weiter oben angegeben wurde, erfährt das Diäthoxyessigsäure-hydrazid beim Erhitzen Zersetzung in Hydrazin und das disubstituierte Hydrazinderivat¹⁾. Jedoch gelang es nicht, auf diese Reaktion ein zur Darstellung des Dihydrazides brauchbares Verfahren zu basieren. Verhältnismäßig günstig hinsichtlich Ausbeute und Reinheit des Dihydrazides verläuft die Zersetzung des Monohydrazides in Diäthoxyessigeste als Lösungsmittel, wobei dieser aber an der Reaktion vollkommen unbeteiligt bleibt.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, daß eine Umwandlung des Monohydrazids in dem angegebenen Sinne durch Herausnahme des Hydrazins aus dem Reaktionsgemenge gefördert werden könnte, ergab sich das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Darstellung des Dihydrazides mit Hilfe von Metaborsäure als Hydrazin bindendes Mittel. Durch diesen Kunstgriff ließ sich die Zersetzungstemperatur bis auf ca. 95° herunterdrücken, so daß Nebenreaktionen nur in untergeordnetem Maße in die Erscheinung traten.

Darstellung von Bis-[diäthoxy-acetyl]-hydrazin aus Diäthoxy-essigsäure-hydrazid und Metaborsäure.

8.1 g Diäthoxyessigsäure-hydrazid ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 4.4 g Metaborsäure ($\frac{2}{20}$ Mol.) werden unter häufigerem Durchrühren 10 Stunden lang auf 90—95° erhitzt. Es entweicht langsam Wasser. Anorganische und organische Substanzen werden mit Hilfe von Äther getrennt. Das aus der Ätherlösung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene rohe Dihydrazid wird, wie oben angegeben, über die Quecksilberverbindung gereinigt. Die Ausbeute an gereinigter Hydrazinverbindung beträgt bis zu 62% der Theorie.

Bis-[diäthoxy-acetyl]-azin,
 $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ²⁾.

Zu der Suspension von 73.5 g Quecksilberverbindung des Dihydrazids (0.15 Mol.) in 100 ccm frisch destilliertem Schwefelkohlen-

¹⁾ Ähnliche Umwandlungen sind namentlich von Curtius beobachtet worden; vergl. z. B. J. pr. [2] **50**, 294, 299; B. **26**, 404 [1893] usw.

²⁾ Die Oxydation von Quecksilbersalzen substituierter Hydrazine mit Jod in indifferentem Medium wird von Hrn. Dr. Mylo in der Richtung auf Gewinnung von Tetrazanderivaten weiter bearbeitet werden.

stoff werden auf einmal 38.1 g Jod (0.3 Mol.), gelöst in 300 ccm des-
selben Lösungsmittels, hinzugegeben. Unter gelinder Erwärmung findet
Abscheidung von Quecksilberjodid statt. Durch mehrstündiges Er-
hitzen des Reaktionsgemenges zum Sieden läßt sich die gesamte
Menge des Jods so gut wie quantitativ mit der organischen Queck-
silberverbindung umsetzen. Nach dem Abgießen vom Niederschlag
wird die Schwefelkohlenstofflösung zur Entfernung der letzten An-
teile des Halogens und zur Überführung des Quecksilberjodids in das
in organischen Lösungsmitteln viel weniger lösliche Jodür mit Queck-
silber durchgeschüttelt, das Filtrat mit einer Mehrkugelkolonne einge-
dampft und der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Schwefel-
kohlenstoffs im Vakuum einige Zeit auf ca. 60° erwärmt. Dies ist
notwendig, da gerade der Schwefelkohlenstoff Quecksilberverbindungen
energisch in Lösung hält. Nach dem Aufnehmen der organischen
Substanz in leicht siedendem Petroläther zur Entfernung geringer
Mengen von Quecksilberjodid und Verdampfen des Petroläthers mit
einer Mehrkugelkolonne wird der Rückstand im hohen Vakuum de-
stilliert. Die ersten Anteile des Destillats, mit denen immer etwas
Jodquecksilber übergeht, werden verworfen. Siedepunkt der Azo-
verbindung 131—134° (0.07—0.08 mm, Bad-Temp. 170°), 122—126°
(0.19—0.2 mm, Bad-Temp. 160°). Dickflüssiges, farbloses Öl von
schwachem, etwas süßlichem Geruch, in organischen Lösungsmitteln
leicht, in Wasser wenig löslich. Der Siedepunkt der Substanz ist be-
trächtlich von der Temperatur des Ölbad abhängig. Die Ausbeute
beträgt ca. 77% der Theorie.

0.2334 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.1589 g H₂O. — 0.1601 g Sbst.: 13.9 ccm
N (18.6°, 749.5 mm).

C₁₂H₂₂O₆N₂. Ber. C 49.65, H 7.59, N 9.65.

Gef. » 49.17, » 7.62, » 9.86.

Wie weiter unten beschrieben ist, erfährt das Azin beim Erhitzen
teilweise Zersetzung unter Bildung von Orthoameisensäureester.
Trotz dieser Umwandlung läßt sich leidlich analysenreines Material
erhalten, da der Orthoameisensäureester bei der Destillation im hohen
Vakuum zum weitaus größten Teil erst in der mit flüssiger Luft ge-
kühlten Vorlage kondensiert wird.

Die Quecksilberverbindung des Dihydrzids liefert das Azin
auch durch Erhitzen für sich auf 290—300° (im hohen Vakuum).
Doch treten neben dem Zerfall in Quecksilber und die Azoverbin-
dung andere Reaktionen, unter diesen auch die eben geschilderte Zer-
setzungsreaktion des Azins, auf, so daß die Darstellung größerer
Mengen, namentlich in reinem Zustande, auf diesem Wege nicht mög-
lich ist.

Von wesentlicher Bedeutung für die glatte Umsetzung der Quecksilberverbindung des Dihydrazids in das Azin mit Hilfe von Jod ist die Wahl des Lösungsmittels. Wird die Reaktion z. B. in Alkohol ausgeführt, so tritt unter Stickstoffentwicklung Oxydation des intermediär entstehenden Azins zum Diäthoxyessigesterein. Überhaupt hat sich gezeigt, daß das Dihydrazid resp. dessen Metallverbindungen immer in diesem Sinne, d. h. unter Bildung von Derivaten der Diäthoxyessigsäure, reagieren, sobald Entwicklung von Stickstoff zu konstatieren ist. Dieses Resultat zeitigten alle Versuche, bei denen das Dihydrazid mit Jod in Gegenwart eines Metalloxyds oder Metallacetats (Quecksilber-, Silberoxyd resp. deren Acetate) in völlig indifferentem, alkalisch oder sauer reagierendem Medium (Pyridin, Eisessig) der Oxydation unterworfen wurde.

Zersetzung des Azins, $\text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$, unter Bildung von Orthoameisensäure-triäthylester.

5 g Bis-diäthoxyacetyl-azin wurden mit 7 ccm wasserfreiem Alkohol ca. 7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der leicht flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (Bad-Temp. bis 120°) konnten aus dem Rückstand durch Destillation im hohen Vakuum 3.5 g Azoverbindung zurückgewonnen werden.

Der im gewöhnlichen Vakuum erhaltene Vorlauf ergab bei erneuter Destillation mit einer 3-Kugelkolonne nach dem Verdampfen des Alkohols 0.85 g einer bei $143\text{--}144^\circ$ siedenden Substanz.

0.1489 g Sbst.: 0.3089 g CO_2 , 0.1429 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 56.76, H 10.81.

Gef. » 56.58, » 10.74.

Nach Analyse, Siedepunkt, Geruch (Vergleichspräparat) und seinem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure (Kohlenoxydbildung) handelt es sich um Orthoameisensäure-triäthylester.

Unter den angegebenen, immerhin recht milden Bedingungen findet also eine Spaltung der Kohlenstoffkette des Azins statt. Die Menge erhaltenen Esters steht zu derjenigen zersetzter Azoverbindung ungefähr im Verhältnis von 1:1 Mol.; doch erscheint es gewagt, daraus einen Rückschluß auf den Verlauf der Spaltung ziehen zu wollen. In keinem Falle ließ sie sich so leiten, daß Stickstoffentwicklung und also eine eventuelle Bildung des Diketons, $\text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$, eintrat. Eine beträchtliche Anzahl von Spaltungsversuchen, bei denen die verschiedenartigsten Katalysatoren (Metalle, deren Oxyde, Salze usw.) zur Verwendung gelangten, lieferte als Zersetzungsprodukt stets Orthoameisensäureester resp. Ameisensäureester, dessen Bildung aber nur bei einer 150° überschreitenden Reaktions-

temperatur zu konstatieren war und wohl auf eine nachträgliche Zersetzung des ursprünglich entstandenen Orthoesters zurückzuführen ist.

Acetylendialdehyd-acetal, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

19.2 g Magnesiumband (0.8 Atome) werden in 250 ccm Äther mit 88 g Äthylbromid (0.8 Mol.) in die Organomagnesiumverbindung übergeführt. Durch die ätherische Lösung wird während 24 Stdn. ein langsamer Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Acetylen¹⁾ geleitet. Die Umwandlung in das Acetylen-dimagnesiumbromid²⁾ geht nur ganz allmählich vonstatten. Zum Schluß stellt das Reaktionsprodukt eine undurchsichtige sirupöse Flüssigkeit dar, die von einer fast farblosen Ätherschicht bedeckt ist. Das Gesamtvolumen beträgt nur ca. 100 ccm, da ein großer Teil des Äthers trotz des vorgelegten Kühlers von dem Acetylenstrom mit fortgenommen wird.

Jetzt werden 160 g frisch destillierter Orthoameisensäureester (ungefähr $\frac{1}{3}$ mehr als die berechnete Menge), gelöst in 350 ccm Äther, auf einmal zur Acetylenverbindung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt sie zu einer kompakten Masse, die unter dem Äther möglichst fein zerrieben wird³⁾.

Unter energischem Rühren, so daß ein Absetzen und Zusammenbacken des Niederschlages niemals stattfindet, wird darauf das Gemisch 5 Tage zum Sieden erhitzt. Nach dem vorsichtigen Zersetzen der Reaktionsmasse mit eiskalter Ammoniumacetatlösung wird die wäßrige Schicht mehrere Male mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden mit verdünnter Sodalösung, darauf mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers mit einer 6-Kugelkolonne wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Zunächst geht unzersetzter Orthoameisensäureester in fast reinem Zustande vom Sdp. 51—53° (16.5 mm, 80 g) über, dann folgen zwischen 127—133° (12 mm) 35 g Acetylen-dialdehyd-acetal. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt also ca. 38% der Theorie, berechnet auf angewandtes Magnesium.

¹⁾ Zur Reinigung wird das Acetylen nach einander mit Alkali, Schwefelsäure, Chlorkalklösung und wieder mit Alkali gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es erscheint nicht empfehlenswert, den Phosphorwasserstoff mit Hilfe von salzsaurer Quecksilberchloridlösung zu entfernen, da hierbei, wenn auch nur geringe Mengen, Acetaldehyd entstehen können, die bei der beträchtlichen Dauer der Operation einen nennenswerten Betrag der Organomagnesiumverbindung zersetzen würden.

²⁾ Vergl. Jotsitch, Bl. [3] 28, 922 [1902].

³⁾ Es empfiehlt sich deshalb, die gesamten Operationen in einer weithalsigen Pulverflasche auszuführen.

Das so gewonnene Acetal zeigt gegen ammoniakalische Silberlösung starkes Reduktionsvermögen, das wohl auf das Vorhandensein geringer Mengen freien Aldehyds zurückzuführen ist. Um die Verbindung in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, wird sie über ausgeglühtem Kaliumcarbonat im Vakuum 1—1½ Stunden zum Sieden erhitzt¹⁾ und dann vom Carbonat abdestilliert. Die Substanz geht jetzt zwischen 125—128° (Bad-Temp. 155—160°, 11 mm; Hauptmenge 126.5—127.5°) über. Jotsitch²⁾ gibt den Siedepunkt zu 125—126° (11 mm) an. Frisch hergestellt, zeigt das gereinigte Acetal gegen Silberlösung nicht das mindeste Reduktionsvermögen; aber schon nach weniger als 1-tägigem Stehen reagiert die Substanz sauer und gibt einen positiven Ausfall der Silberreaktion. Diese Zersetzung des Acetals kann durch Zugabe einer Spur Piperidin³⁾ sehr beträchtlich hintangehalten werden. Selbst nach mehreren Wochen war bei einem derartig behandelten Präparat nur minimale Silberabscheidung zu konstatieren.

Dichte bei 18.5° 0.955.

0.2311 g Subst.: 0.5328 g CO₂, 0.1952 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₄. Ber. C 62.61, H 9.56.

Gef. » 62.88, » 9.45.

Die Substanz entfärbt in wäßriger Suspension Permanganat sofort, Bromwasser dagegen nur langsam. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther.

Maleindialdehyd-acetal, CH(O C₂H₅)₂.CH:CH.CH(O C₂H₅)₂.

0.5 g Palladiumchlorür werden unter Hinzufügen von etwas verdünnter Salzsäure in 5 ccm Wasser in der Hitze gelöst und nach fast vollkommenem Eindampfen der Lösung erneut in 5 ccm Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 0.5 g Gummi arabicum in 5 ccm Wasser wird aus der mit Soda (1/1-n.) genau neutralisierten Lösung durch Einleiten von Wasserstoff das Palladium kolloidal⁴⁾ abgeschieden und darauf die tief schwarze Flüssigkeit der Dialyse unterworfen. Nach 1—2 Tagen ist die Lösung frei von Kochsalz. Sie wird bis auf 40 ccm verdünnt und mit 75 ccm Alkohol versetzt.

Mit der so hergestellten Lösung lassen sich bis zu 30 g Acetylen-dialdehyd-acetal in einer Portion in die Äthylenverbindung überführen. Bei Verarbeitung größerer Mengen wird die Ausflockung des Palladiums während der Reduktion so stark, daß diese nur noch langsam

¹⁾ Es gelingt nicht, die aldehydische Substanz z. B. durch Ausschütteln mit phenylhydrazin-sulfosaurem Natrium vollkommen zu entfernen.

²⁾ Ch. Z. **31**, 979 [1907].

³⁾ Vergl. A. Wohl und M. Lange B. **41**, 3617 [1908].

⁴⁾ Skita, B. **42**, 1627 [1909].

fortschreitet. Die Reduktion selbst wird am besten im Paalschen Schüttelapparat¹⁾ vorgenommen. Um eine Spaltung des Acetylen-dialdehyd-acetals in der wäßrig-alkoholischen Lösung zu vermeiden, wird die Reaktionsflüssigkeit mit einer Spur Piperidin ganz schwach alkalisch gemacht. Sobald die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert ist, was für 23 g Acetal ca. 1½ Stunden beansprucht, wird der Versuch sofort unterbrochen²⁾, die Lösung im Vakuum bei gelinder Wärme fast vollkommen eingedampft und aus dem Rückstande die organische Substanz mit Äther extrahiert. Die mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Lösung ergibt nach dem Abtreiben des Äthers mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne bei der Destillation im Vakuum (11 mm) nach einem ganz geringen Vorlauf vom Sdp. 110.5—112° vollkommen reines Äthylendialdehyd-acetal vom Sdp. 112—112.5° und in unerheblicher Menge einen zwischen 112.5—113.5° siedenden Nachlauf. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt wenigstens 82% der Theorie.

Es ist zu betonen, daß nur absolut reines Acetylen-dialdehyd-acetal, das sich ammoniakalischer Silberlösung gegenüber indifferent verhält, verarbeitet werden darf. Anderenfalls wird der Wasserstoff auch zur Reduktion der aldehydischen Substanz verbraucht, und es bleibt ein Teil des Acetylen-dialdehyd-acetals unangegriffen.

0.1821 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1688 g H₂O.

C₁₂H₃₄O₄. Ber. C 62.07, H 10.34.

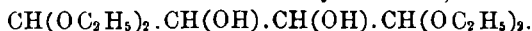
Gef. » 62.00, » 10.37.

Das Äthylendialdehyd-acetal ist viel beständiger als die Acetylen-Verbindung. Silberlösung wird auch nach mehrtägigem Aufbewahren der Substanz nicht reduziert. Das Acetal entfärbt momentan Permanganat, dagegen nur langsam Bromwasser.

Dichte bei 23° 0.926.

Die weiteren Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß es sich bei der vorliegenden Äthylenverbindung um das Acetal des Maleinsäuredialdehyds handelt; die Spaltung des Acetals und Oxydation zur zugehörigen Säure wird darüber endgültig entscheiden.

Weinsäuredialdehyd-acetal,



Die Oxydation des Äthylendialdehyd-acetals zum Acetal des Weinsäure-dialdehyds wird im wesentlichen nach der von A. Wohl

¹⁾ B. 41, 805 [1908] und 42, 3933 [1909].

²⁾ Die weitere Reduktion zum Äthanderivat vollzieht sich immerhin mit merklicher Geschwindigkeit.

für die Bereitung des Glycerinaldehyd-acetals¹⁾ aus dem Acetal des Acroleins gegebenen Vorschrift ausgeführt. Zu der Suspension von 21 g Äthylendialdehyd-acetal in 210 ccm Wasser wird unter kräftigem Turbinieren die Lösung von 11.7 g Kaliumpermanganat ($\frac{1}{4}$ mehr als die berechnete Menge) in 300 ccm Wasser hinzugetropft. Die Temperatur wird dauernd zwischen 2—5° gehalten. Die gesamte Menge des Permanganates ist bereits nach ca. 25 Minuten verbraucht. Durch schwaches Erwärmen gelingt es, den kolloidal gelösten Braunstein vollkommen als flockigen Niederschlag abzuscheiden. Nach dem Absaugen und intensiven Auswaschen wird das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, mit etwas Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht und im Vakuum bei gelinder Wärme eingedampft. Hierbei gehen geringe Mengen unzersetzten Äthylendialdehyd-acetals mit den Wasserdämpfen über. Das zurückbleibende Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der nach dem Verdampfen des Äthers mit Hilfe einer 6-Kugelkolonne erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 157—160° (11 mm, Bad-Temp. 195—200°). Die Ausbeute entspricht annähernd 72% der Theorie.

Das Weinsäuredialdehyd-acetal stellt ein farbloses, dickflüssiges Öl dar von etwas brenzlichem Geruch, brennendem, mäßig bitterem Geschmack und schwach saurer Reaktion, die wahrscheinlich durch eine geringe Verunreinigung verursacht wird. Das Acetal löst sich leicht in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; aus der wäßrigen Lösung läßt es sich durch Natriumsulfat, Kaliumcarbonat usw. aussalzen.

Dichte bei 19° 1.044.

0.2398 g Sbst.: 0.4753 g CO₂, 0.2114 g H₂O.

C₁₂H₂₆O₆. Ber. C 54.14, H 9.77.

Gef. » 54.06, » 9.86.

Es ist bemerkenswert, daß die Oxydation des Äthylendialdehyd-acetals mit Permanganat in Acetonlösung nur ganz minimale Mengen Weinsäuredialdehyd-acetal liefert, während der größere Teil desselben weiterer oxydativer Umwandlung unterliegt.

Quantitative Untersuchung der Spaltung des Weinsäuredialdehyd-acetals in den freien Aldehyd.

Um einen genaueren Einblick in den quantitativen Verlauf der Spaltung des Weinsäuredialdehyd-acetals zu erhalten und dadurch die günstigsten Spaltungsbedingungen für das Acetal zu ermitteln, wurde in einer Versuchsreihe vergleichsweise die jeweilige Menge freien Alde-

¹⁾ B. 31, 1799 [1898].

hydes durch Bestimmung der Kupferzahl festgestellt. Das maximale Reduktionsvermögen beträgt rund 106 %, bezogen auf das gleiche Gewicht Traubenzucker. Die Ergebnisse sind im Folgenden tabellarisch zusammengefaßt.

Vers. Nr.	Kupfermenge	Art der Behandlung des Acetals
1	0.0171	3 $\frac{1}{2}$ Tage bei gew. Temp.: gerade sauer gegen Lackmus
2	0.0282	2 Tage bei gew. Temp.: gerade sauer gegen Kongo
3	0.0756	3 Stunden bei gew. Temperatur $\frac{1}{10}$ -n. H ₂ SO ₄
4	0.0745	24 » » » » » »
5	0.0627	2 Tage » » » » » »
6	0.0509	5 » » » » » »
7	0.0601	5 » » » » » »
8	0.0496	10 Min. gekocht; gerade sauer gegen Lackmus
9	0.0688	15 » » » » » »
10	0.0543	20 » » » » » »
11	0.0521	30 » » » » » »
12	0.0539	40 » » » » » »

Die Bestimmungen wurden in allen Fällen möglichst gleichartig ausgeführt, und zwar wurden stets 50 ccm Fehlingsche Lösung verwendet, in welche die Aldehydlösung in der Siedehitze eingetröpfelt wurde. Nach genau 5 Minuten langem Kochen wurde das Kupfer filtriert. Die Kupfermengen beziehen sich sämtlich auf 0.0815 g Acetal, die bei Versuch Nr. 1, 2 und 8—12 in 4 ccm der ursprünglichen Lösung, bei Versuch Nr. 3—6 in 0.89 ccm enthalten waren. Um einen genaueren Vergleich zwischen den in wäßriger und mineralsaurer Lösung durchgeführten Spaltungen gewinnen zu können, haben wir bei Versuch Nr. 7, im übrigen wie Nr. 6 angestellt, die 0.89 ccm vor der Fällung des Kupfers auf 4 ccm aufgefüllt. Da sich gezeigt hatte, daß die wäßrige Lösung des Acetals stets ganz schwach sauer gegen Lackmus reagierte, so konnte möglicherweise eine Spaltung ohne Zugabe von Mineralsäure erzielt werden, was die Isolierung des freien Aldehydes vereinfachen mußte. Versuch Nr. 1, 2 und 8—12 beweisen, daß die Spaltung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam verläuft, viel schneller in der Siedehitze, daß weiter bei zu langer Kochdauer ein Rückgang der Kupferzahlen zu konstatieren ist, der aber nicht auf eine Reversion, sondern auf eine intramolekulare Umwandlung des Aldehydes zurückgeführt werden muß (s. u.); die Veränderung des Aldehydes in den gekochten Lösungen macht sich schon rein äußerlich durch allmählich eintretende Gelbfärbung bemerkbar. Bei Versuch Nr. 2 wurden 4 ccm Acetallösung durch Zugabe eines Tropfens $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure gerade sauer gegen Kongo gemacht.

Die Versuche Nr. 3—7 zeigen deutlich, daß die Spaltung des Acetals mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur derjenigen in nur ganz schwach saurer, siedender Lösung vorzuziehen ist, da auch der Rückgang der Kupferzahlen nur ganz langsam erfolgt. Hieraus ergab sich die im Folgenden beschriebene Methode zur Spaltung des Weinsäuredialdehyd-acetals in den freien Aldehyd.

Weinsäure-dialdehyd, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$.

6.4 g Weinsäuredialdehyd-acetal werden mit 64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Fast momentan trübt sich die Lösung ganz schwach und nimmt einen eigenartigen, süßlichen Geruch an. Zur Neutralisation der Säure wird die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Barytwasser (ca. 0.36-n.) versetzt, das zuvor genau gegen die benutzte Schwefelsäure eingestellt worden ist. Auf keinen Fall darf die Lösung alkalische Reaktion annehmen; vielmehr ist es vorteilhaft, sie ganz schwach sauer zu belassen und die allerletzten Anteile der Mineralsäure mit 2—3 Tropfen sehr verdünnter Bariumacetat-Lösung abzustumpfen. Das Bariumsulfat scheidet sich in kolloidaler Form ab. Durch Zugabe von gefällttem Calciumsulfat und darauf folgendes Zentrifugieren läßt sich eine vollkommen klare Lösung des Aldehyds erhalten, die allerdings durch etwas Calciumsulfat verunreinigt ist. Nach dem Eindampfen im Vakuum bei 35—40° hinterbleibt ein farblos-er Sirup, aus dem sich nach einiger Zeit Calciumsulfat abzuscheiden beginnt; dieses wird mittels Methylalkohol von der organischen Substanz getrennt und die methylalkoholische Lösung sofort wieder im Vakuum eingedunstet. Nach längerem Stehen scheidet sich erneut etwas Calciumsulfat ab. Zwei- bis dreimalige Behandlung mit Methylalkohol liefert schließlich einen fast farblosen Sirup, der nur noch ganz geringe Mengen Calciumsulfat enthält. Der sirupöse Rückstand wird in ca. 15 ccm Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung über Chlorcalcium ganz langsam konzentriert.

Nach 2—3 Tagen beginnt die Krystallisation des Weinsäure-dialdehydes, die aber nur recht langsam fortschreitet. Innerhalb einer Woche haben sich ca. 0.2 g eines farblosen Krystallpulvers¹⁾ abgeschieden, das mit Wasser mehrere Male gewaschen und zur Analyse über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wird. Bei starker Vergrößerung (850-fach) lassen sich zu Warzen gruppierte, nadelförmige Krystalle erkennen.

0.0963 g Subst. (anhydri): 0.1436 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 40.68, H 5.08.

Gef. » 40.67, » 5.18

Die Substanz fühlt sich auf der Zunge sandig an; sie besitzt schwach bitteren Geschmack, während ihre wäßrige Lösung, die den

¹⁾ Aus der Mutterlauge lassen sich durch weiteres Konzentrieren und ganz langsames Auskrystallisieren noch beträchtliche Mengen Aldehyd herausholen. Die letzten Fraktionen sind durch etwas Calciumsulfat verunreinigt.

Aldehyd in der monomolekularen Form enthält (s. u.), mäßig süß schmeckt; der Nachgeschmack ist wieder schwach bitter. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung ganz allmählich, ohne vorher zu schmelzen. Der krystallisierte Weinsäure-dialdehyd ist unlöslich resp. sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in Wasser löst er sich beim Erwärmen langsam auf, krystallisiert aber beim Erkalten nicht wieder aus. Die wäßrige Lösung des Aldehyds reduziert sehr stark Silberlösung in der Kälte, ebenso Fehlingsche Lösung in der Wärme. Fuchsinschweflige Säure wird nur langsam gerötet.

Wenn die wäßrige Lösung des Aldehyds im Vakuum bei 40–50° bis zur Trockne eingedampft wird, so hinterbleibt ein fast geruchloser, amorpher Rückstand, der sich zu einem glänzenden Pulver zerreiben läßt. Dieses besitzt wesentlich andere Eigenschaften als der krystallisierte Weinsäure-dialdehyd. Zum Unterschied von ihm schmeckt es ziemlich stark süß und löst sich spielend in Wasser, ebenso recht beträchtlich in heißem Methyl-, Äthylalkohol oder Eisessig. Beim Erkalten fällt nur aus der Eisessiglösung etwas Substanz als flockiger Niederschlag und auch nicht in reinem Zustande wieder aus. Anscheinend wird der sicher polymere Aldehyd durch die Behandlung mit Eisessig zum größeren Teile weitgehend verändert.

Molekulargewichtsbestimmung des krystallisierten Weinsäure-dialdehydes. Da sich für den krystallisierten Weinsäure-dialdehyd kein anderes Lösungsmittel als Wasser finden ließ, so wurden zur Molekulargewichtsbestimmung 0.0752 g Aldehyd in 7.28 g Wasser bei ca. 65° gelöst, was trotz der geringen Substanzmenge im Vergleich zur Menge des Lösungsmittels mehr als eine Stunde in Anspruch nahm.

1.	Gefrierp. von Wasser	3.187°
2.	» der Lösung	3.016°
3.	» » » + $\frac{1}{10}$ ccm H_2SO_4 ($\frac{1}{10}$ -n.)	3.021°
4.	» » » » » nach 20 Min. Kochen	3.017°
5.	» » » » » ($\frac{1}{1}$ -n.)	2.983°
6.	» » » » » nach 20 Min. Kochen	2.983°

Die Gefrierpunktserniedrigung der 1.03-proz. Lösung betrug also 0.171°. Daraus $M = 111$, während sich für die monomolekulare Form des Weinsäure-dialdehydes 118 berechnet.

Um einen Einblick zu gewinnen, ob der früher konstatierte Rückgang der Kupferzahlen beim Kochen schwach saurer Aldehydlösungen (s. o.) auf eine Reversion des Aldehyds zurückzuführen ist, wurden nach einander die Gefrierpunkte der reinen Lösung (2), nach Zugabe von 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure (3) und darauf folgendem, 20 Minuten langem Kochen (4) und ebenso nach weiterem Hinzufügen von 0.1 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure (5) und wiederum 20 Minuten langem Kochen (6) ermittelt. Die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung von

0.034° (Best. 5) erklärt sich durch den größeren Gehalt der Lösung an Schwefelsäure, für deren Menge sich ein Rückgang um 0.026° berechnet.

Aus den obigen Zahlen geht deutlich hervor, daß sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz nicht ändert, und daß die schon äußerlich an der auftretenden Gelbfärbung und ebenso am verminderten Reduktionsvermögen erkennbare Umwandlung des Weinsäuredialdehyds nicht auf Reversion beruhen kann. Sehr wohl diskutabel ist eine Umlagerung des Aldehyds in Bernsteinsäure. Der Säuretiter der erhitzten Lösung war in der Tat ein wenig gestiegen; statt 1.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge wurden zur Neutralisation der gesamten Flüssigkeit 1.6 ccm verbraucht. Immerhin kann die Frage naturgemäß erst durch eingehendere Untersuchung endgültig entschieden werden.

Bis-phenylhydrazon des Weinsäure-dialdehydes,
 $C_6H_5.NH.N:CH.CH(OH).CH(OH).CH:N.NH.C_6H_5$.

1 g Weinsäuredialdehyd-acetal wurde mit Hilfe ganz verdünnter Schwefelsäure durch 5 Minuten langes Erwärmen bis auf ca 50° gespalten. Ohne vorherige Neutralisation wurde die erkaltete Lösung mit Phenylhydrazin versetzt. Ein zunächst entstehender violetter Niederschlag (nicht näher untersucht) wandelte sich durch weitere Zugabe von Phenylhydrazin in das rein gelbe Hydrazon um. Das mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von Pyridin und ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert. Die Menge der krystallisierten Substanz betrug 0.65 g.

0.1434 g Stbst.: 0.3370 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1372 g Stbst.: 22.4 ccm N (19.4°, 761.5 mm).

$C_{16}H_{19}O_2N_4$. Ber. C 64.43, H 6.04, N 18.79.
 Gef. » 64.09, » 6.20, » 18.77.

Das Dihydrazon des Weinsäure-dialdehyds krystallisiert in rein gelben, prismatischen Stäbchen, die unter Zersetzung bei 197.5° (korr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in Pyridin und heißem Eisessig, schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Wasser.

Bemerkenswert ist, daß der Weinsäure-dialdehyd auch bei langem Erwärmen mit verdünnter, essigsaurer Phenylhydrazinlösung kein Osazon liefert. Die Ursache dafür ist zum Teil wohl in der Schwerlöslichkeit des Dihydrazons in Wasser zu erblicken.

Bis-semicarbazon des Weinsäure-dialdehyds,
 $NH_2.CO.NH.N:CH.CH(OH).CH(OH).CH:N.NH.C)NH_2$.

Nach mehrstündigem Stehen von 1 g Weinsäuredialdehyd-acetal mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (s. o.) wird die Lösung mit Soda genau neutralisiert, im Vakuum bei 40° bis auf ca. 4 ccm eingeeengt und mit 1.7 g Semicarbazid-chlorhydrat versetzt, die zuvor in wenig Wasser gelöst und mit starkem Alkali genau neutralisiert worden sind.

Innerhalb von 12 Stunden haben sich 0.5 g Semicarbazou abgeschieden; aus der Mutterlauge können durch Zugabe von etwas Essigsäure weitere 0.25 g erhalten werden. Das Rohprodukt wird aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisiert

0.1406 g Sbst.: 0.1598 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 30.1 ccm N (16.1°, 775 mm).

C₆H₁₂O₄N₆. Ber. C 31.03, H 5.17, N 36.21.

Gef. » 31.00, » 5.20, » 35.75.

Das Disemicarbazou des Weinsäure-dialdehyds ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nur in Eisessig löst es sich langsam auf, scheint hierbei aber Zersetzung zu erfahren. Aus der heißen, wäßrigen Lösung fällt es in farblosen, äußerst winzigen Krystallen aus, deren Form sich auch bei beträchtlicher Vergrößerung nicht recht erkennen läßt. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 227.5° (korr.). Die Substanz ist so gut wie geschmacklos.

Dioxim des Weinsäure-dialdehyds,
(HO)N:CH.CH(OH).CH(OH).CH:N(OH).

1 g Weinsäuredialdehyd-acetal wird, wie oben beschrieben, in den freien Aldehyd übergeführt. Zu der neutralen Lösung, deren Volumen ca. 3.5 ccm beträgt, werden 0.6 g Hydroxylamin-Chlorhydrat zugegeben, die nach dem Auflösen in wenig Wasser mit starkem Alkali genau neutralisiert worden sind. Nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit im Vakuum bei gelinder Wärme vollkommen eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrere Male extrahiert. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das krystallisierte Oxim, das zur Entfernung einer geringen Menge sirupöser Substanz mit Essigester innig verrieben und dann aus heißem Amylalkohol oder einem Gemisch von Äthylalkohol und Chloroform umkrystallisiert wird. Die Menge analysenreiner Substanz beträgt 0.3 g.

0.0955 g Sbst.: 0.1143 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 17.6 ccm N (16.1°, 773 mm).

C₄H₈O₄N₂. Ber. C 32.43, H 5.40, N 18.92.

Gef. » 32.64, » 5.62, » 18.83.

Das Dioxim des Weinsäure-dialdehyds krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 153.5° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz schmeckt ganz schwach süß. Sie ist sehr schwer löslich in Äther, Essigester, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Wasser und Pyridin und in der Hitze in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Amylalkohol und Eisessig.

Oxydation des Weinsäure-dialdehyds zur Mesoweinsäure.

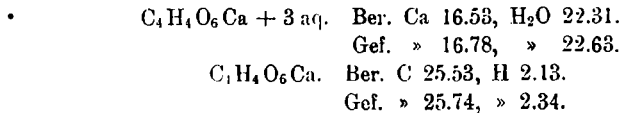
17.2 g Weinsäuredialdehyd-acetal wurden in 170 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromwasserstoffsäure gelöst. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols bei gelinder Wärme im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand zu der

Lösung von 24 g Brom (ca. $\frac{1}{8}$ mehr als berechnet)¹⁾ in 1200 ccm Wasser hinzugegeben. Wie sich durch Titration ergab, war nach 12 Stunden erst ungefähr die Hälfte des Broms verbraucht. Nach fast 4-stündigem Erwärmen der Lösung (im verschlossenen Kolben) auf ca. 50° waren 92 % der zur Oxydation notwendigen Menge Brom verschwunden. Die Flüssigkeit wurde jetzt im Vakuum bis auf ungefähr 10 ccm eingedampft. Aus der mäßig braun gefärbten Lösung ließ sich durch Kaliumacetat kein saures traubensaures Kalium ausfällen. Mit Calciumchlorid entstand in neutraler Lösung ein krystallinisches Calciumsalz, das in sehr viel Essigsäure vollkommen löslich war und also frei von nennenswerten Mengen Calciumoxalat sein mußte.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Oxydation des Weinsäure-dialdehydes Traubensäure oder Mesoweinsäure entstanden war, wurde das Calciumsalz durchanalysiert, da die Untersuchungen, namentlich von Kekulé und Anschütz²⁾, gezeigt haben, daß mesoweinsaures Calcium regelmäßig mit 3 aq krystallisiert, während traubensaures Calcium niemals anders als mit 4 Molekülen Krystallwasser erhalten worden ist.

Die Menge des aus schwach essigsaurer Lösung gefällten Calciumsalzes betrug in lufttrocknem Zustande 8.25 g, die unter Zugrundelegung des mit 3 Molekülen Wasser krystallisierenden Salzes der Mesoweinsäure (s. u.) 52 % der Theorie entsprechen. Zur Analyse wurde die Substanz aus sehr viel Wasser umkrystallisiert.

0.2722 g Sbst. (lufttrocken): 0.0639 g CaO. — 0.2161 g Sbst. (lufttrocken) auf 180° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt: 0.0489 g H₂O. — 0.1624 g Sbst. (bei 180° getr.): 0.1533 g CO₂, 0.0340 g H₂O.



Es liegt also in der Tat mesoweinsaures Calcium vor.

Eine Probe der in Salzsäure gelösten Substanz gab auf Zusatz von Ammoniak zunächst flockige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinisch geworden war. Auch dieses Verhalten ist für mesoweinsaures Calcium charakteristisch³⁾. Durch Zersetzen des Calciumsalzes mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure und Zugabe von Kaliumacetatlösung zum Filtrat ließ sich kein schwer lösliches, saures traubensaures Kalium erhalten. Zwar resultierte eine minimale Menge

¹⁾ Vergl. O. Ruff, B. 32, 556 und 2273 [1899].

²⁾ Vergl. B. 13, 2150 [1880]; 14, 713 [1881]. A. 226, 197.

³⁾ A. 226, 197.

Niederschlag, doch wurde dieser auch durch essigsäures Ammonium hervorgerufen und war nichts anderes als mesoweinsaures Calcium.

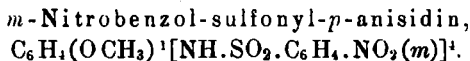
Durch die Auffindung des Doppelacetals des Fumar- bzw. Maleinsäurealdehyds werden nicht nur die Dialdehyde dieser Säuren zugänglich, sondern auch für die Dialdehyde der Äpfelsäure, Asparaginsäure und der entsprechenden Oxyaminsäure Wege eröffnet; ebenso dürfte der Ersatz des Orthoameisensäureesters durch das Diäthoxyessigsäurepiperidid¹⁾ bei der Reaktion mit Acetyldimagnesiumbromid zu Oxydialdehyden der C₆-Reihe führen. In diesen Richtungen soll die Arbeit im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

42. Frédéric Reverdin und A. de Luc:

Nitrierung der Acylderivate des *p*-Anisidins. [Fortsetzung.]²⁾

(Eingegangen am 21. Januar 1912.)

Frühere Untersuchungen, welche wir schon publiziert haben, zeigten uns, daß die Einführung eines stark sauren Restes in die Aminogruppe des *p*-Anisidins in gewissem Grade die Bildung des kürzlich beschriebenen Trinitro-*p*-anisidins begünstigt³⁾. Bei dieser Gelegenheit hatten wir den Einfluß des substituierenden »Nitrobenzoyl-Restes« bei der Nitrierung studiert. In den folgenden Untersuchungen haben wir noch stärker saure Reste, wie »Nitrobenzol-« und »Nitrotoluol-sulfonyl«, in Betracht gezogen.



Der Körper wurde durch Eintragen von geschmolzenem *m*-Nitrobenzolsulfochlorid (1 Mol.) in die alkoholische Lösung des *p*-Anisidins (1 Mol.) und Natriumacetat (2 Mol.), und nachfolgendes Erhitzen auf dem Wasserbade während $\frac{1}{4}$ Stunde bereitet. Die Hauptmenge des Acyl-*p* anisidins scheidet sich direkt aus der alkoholischen Lösung ab und wird durch Auswaschen von dem gleichzeitig abgeschiedenen Kochsalz getrennt. Auf Wasserzusatz fällt aus den Mutterlaugen eine

¹⁾ A. Wohl und M. Lange, B. 41, 3602 [1908].

²⁾ B. 44, 2362 [1911].

³⁾ B. 42, 1523 [1909] und 43, 1849 [1910]. Für die Angaben, die Analyse und Eigenschaften der neu beschriebenen Substanzen betreffend, verweisen wir auf die ausführliche Publikation in den Archives des sciences phys. et nat. de Genève, 1912.