

irgendwelche chemischen Verbindungen der beiden Gase darzustellen¹⁾. Vielleicht beruhen Unlöslichkeit und Mangel an chemischer Verwandtschaft auf der gleichen Ursache.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche waren mit der Absicht angestellt worden, die Abhängigkeit der gelösten Menge vom Gasdruck für die Lösung eines einatomigen Gases in einem Metall festzustellen²⁾. Mit besserem Erfolg ist in letzter Zeit für den gleichen Zweck der ebenfalls einatomige Quecksilberdampf verwendet worden. Als lösendes Metall diente flüssiges Zinn. Über die Untersuchung wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung: Die über die Löslichkeit des Argons und Heliums in festen und flüssigen Metallen ausgeführten Versuche haben in keinem Falle eine sicher meßbare Löslichkeit der beiden Gase ergeben. — Die Abhängigkeit der Helium-Abgabe des Cleveits von der Erhitzungstemperatur wurde festgestellt. Für die praktische Darstellung des Heliums ist das einfachste Verfahren die direkte Erhitzung des gepulverten Minerals auf 1000—1200° im Porzellanrohr. Porzellan ist bei hohen Temperaturen für Helium viel weniger durchlässig als Quarzglas.

Metallisches Uran absorbiert wahrscheinlich Wasserstoff (100 g Metall etwa 1.6 mg H₂ bei 1100° und 760 mm Gasdruck).

Leipzig, den 10. August 1912.

384. O. Harries: Zur Kenntnis der Aldehydo-bernsteinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. August 1912.)

W. H. Perkin jr.³⁾ hat zuerst die Aldehydo-bernsteinsäure durch Spaltung ihres Acetals als braunes Öl erhalten, von Derivaten aber nur das Phenylhydrazid-phenylhydrazon beschrieben.

In Gemeinschaft mit Alefeld⁴⁾ habe ich später dieselbe Säure durch Oxydation der Allyl-essigsäure mit Ozon bereitet und diese Gelegenheit benutzt, sie näher zu charakterisieren. Wir stellten auf spektrochemischem Wege ihre Aldehydnatur fest, bestimmten Siedepunkt und spez. Gewicht und gewannen von Derivaten das Semicarbazon und das Nitrophenyl-hydrazon. Weiter fanden wir, daß die ölige Aldehydosäure, Sdp. 134—136°, 10—12 mm beim Stehen

¹⁾ Vergl. besonders: Franz Fischer und F. Schröter, B. 43, 1464 [1910].

²⁾ Vergl. Sieverts, Z. El. Ch. 16, 712 [1910].

³⁾ Soc. 75, 11—19 [1899]. ⁴⁾ B. 42, 165 [1909].

in eine feste Säure vom Schmp. 147° übergeht. Letztere Säure war schon früher von von Ungern-Sternberg in seiner Dissertation¹⁾ ausführlich beschrieben und als Aldehydo-bernsteinsäure angesehen worden. Er erhielt sie nach sehr einfacher Methode aus Aconsäure durch Kochen mit Wasser. In Gemeinschaft mit Himmelmann²⁾ konnte ich zeigen, daß die feste Säure die dimolekulare Form der öligen ist und beim Destillieren in kleinen Quantitäten wieder in die letztere zurückverwandelt wird. Bald darauf hat Langheld³⁾ die Aldehydo-bernsteinsäure bei der Zersetzung der Glutaminsäure durch Natriumhypochlorit gewonnen, den Schmelzpunkt des dimolekularen Produkts zu 147° bestätigt und denjenigen des Nitrophenylhydrazons zu 174° angegeben.

Vor kurzem hat nun E. Carrière⁴⁾ behauptet, daß die Aldehydo-bernsteinsäure noch wenig untersucht worden sei, da die bisher bekannten Methoden nicht gestattet hätten, eine reine Säure zu gewinnen. Er hat für die von mir, Alefeld und v. Sternberg angegebenen, durch Langheld bestätigten Schmelzpunkte der verschiedenen Derivate der Aldehydo-bernsteinsäure wesentlich höhere Zahlen gefunden. Außerdem behauptet er, daß die feste Form bei 167° statt bei 147° schmilzt und nicht dimer, sondern trimer sei. Bei der Destillation gehe diese zum Teil in das monomere Produkt, zum Teil unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zwischen 2 Molekülen in ein Produkt vom Schmp. 146° über.

Nach diesen Angaben schien es allerdings, als ob die Resultate der früheren Bearbeiter sämtlich ungenau wären. Ich sah mich deshalb genötigt, die älteren Angaben über die Aldehydo-bernsteinsäure aus Aconsäure bzw. Allyl-essigsäure zu prüfen, wobei ich zu dem Resultate gekommen bin, daß diese richtig sind, während die neueren von Carrière nicht bestätigt werden konnten. Ich fühle nicht die Verpflichtung nachzuforschen, woher die Differenzen zwischen diesen und denen von Carrière stammen, möchte aber betonen, daß es von letzterem Forscher zweckmäßig gewesen wäre, die Präparate verschiedener Herkunft auf ihre Identität zu prüfen, bevor er seine Publikation erfolgen ließ.

Im Folgenden gebe ich kurz noch einmal die Ergebnisse der Nachprüfung bekannt.

Ich stellte die Aldehydo-bernsteinsäure durch 12-stündiges Kochen der käuflichen Aconsäure mit der 20-fachen Menge Wasser dar⁵⁾. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz

1) Inaug.-Diss., Königsberg 1904. 2) B. 42, 166 [1909].

3) B. 42, 2771 [1909]. 4) C. r. 154, 1173 [1912].

5) von Ungern-Sternberg, loc. cit.

eingengt und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Siedepunkt liegt unter 16—20 mm Druck bei 143—145°. Das farblose Destillat erstarrt nach 2 Tagen fast vollkommen zu einer harten, weißen Masse vom Schmp. 147°. Durch Umkrystallisieren aus Wasser verändert sich der Schmelzpunkt nicht; unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich feine, beiderseitig zugespitzte, zu Bündeln vereinigte Nadeln.

Durch die Elementaranalyse konnte bestätigt werden, daß ein Körper von hoher Reinheit vorliegt.

0.1222 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 0.2174 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

C₄H₆O₃. Ber. C 47.1, H 5.9.

Gef. » 47.43, 47.21, » 5.93, 6.08.

Die Molbestimmung (kryoskopisch) ergab wieder wie früher¹⁾ ganz genau auf die dimolekulare Formel stimmende Werte.

27.93 g Eisessig, 0.2670 g Sbst., 0.185 Depr. — 24.8 g Eisessig, 0.1906 g Sbst., 0.14 Depr.

(C₄H₆O₃)₂. Mol.-Gew. Ber. 204. Gef. 202, 214.

Nach diesen Resultaten kann ich nicht umhin zu behaupten, daß das Produkt vom Schmp. 167°, welches Carrière beschrieben hat, durch irgend welche andere Einflüsse aus seiner öligen Aldehydosäure entstanden sein muß, wenn diese überhaupt identisch mit der von uns beschriebenen öligen Säure ist.

Da Carrière auch einen erheblich höheren Schmelzpunkt für das Nitrophenylhydrazon angibt, so wurde dieses von neuem dargestellt und aus Wasser so lange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant war.

Alefeld gibt 175°²⁾, Langheld 174°, man kann ihn noch bis auf 177° hinauftreiben, er ist dann ganz scharf, aber auf 180—181°, wie Carrière angibt, konnte er nicht gebracht werden. Der Körper bildet schöne, rotgelbe und nicht rotviolette Nadeln.

Auch der von Alefeld angegebene Schmelzpunkt des Semicarbazons 178—179° ließ sich durchaus bestätigen. Allerdings findet man bei der Analyse dieses Derivates stets um etwa 0.6—1.0% zu hohe Werte für Kohlenstoff, wie schon Alefeld angegeben hat.

Hrn. Dr. F. Evers danke ich hiermit für seine Unterstützung bei der Revision.

¹⁾ cf. Harries und Himmelmann, loc. cit.

²⁾ Vergl. Alefeld, Berichtigung. B. 42, 1426 [1909]. Diese Berichtigung ist von Carrière übersehen worden.