

Beim Schmelzen entwickelt sich Ammoniak und es entsteht das Imid, das oberhalb 360° destillirt, und beim Umkristallisieren aus heissem Wasser in sechsseitigen Tafeln und Blättchen von $154-155^{\circ}$. Schmelzpunkt kristallisiert. Formel $C_7H_9O_2N = C_5H_8(CO)_2NH$.

Gef. N 10.07. Gef. N 10.24.

Das Dianilid, $C_{19}H_{20}O_2N_2$ oder $C_5H_8(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, bildet sich leicht beim Erhitzen des Anhydrides mit überschüssigem Anilin. Aus Methylalkohol kristallisiert es in Blättchen vom Schmp. $222-224^{\circ}$.

Ber. N 9.09. Gef. N 9.22.

329. K. G. Hans Derlon: Ueber Azelaon und Azelaol.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1897, mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Nachdem Mager im Verlaufe seiner Untersuchungen »über das Pimelin- und Azelaün-Keton¹⁾ die günstigsten Bedingungen für die Darstellung des von ihm zur Gewinnung der Pimelinsäure verwendeten Suberons gefunden hatte, wies er durch Analyse und Vergleichung der physikalischen Constanten — insbesondere des elektrischen Leitungsvermögens — nach, dass die bereits von Dale und Schorlemmer²⁾ aus Suberon durch Oxydation mittels Salpetersäure gewonnene α -Pimelinsäure identisch ist mit der nach Perkin jun.³⁾ aus Trimethandibromür und Natriummalonsäureester erhaltenen normalen Pentandicarbonsäure, $HO \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot OH$. Daraus folgt für das Suberon die Structur des Cycloheptanons oder Ketoheptamethylen.

Zu derselben Ansicht über die Constitution des Suberons kam auch Markownikoff in mehreren Mittheilungen in den Comptes rendus⁴⁾ denen ausführliche Abhandlungen in dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft⁵⁾ gefolgt sind. Am Schlusse der letzten beschwert sich Markownikoff über Mager's Einmischung in ein fremdes, d. h. sein eigenes, Arbeitsgebiet um so mehr, als die Mager'sche Untersuchung »nur in entferntem Zusammenhange mit den anderen Arbeiten desselben Laboratoriums steht.« Markownikoff würde diese Vorwürfe gegen Mager und gegen den Leiter des Laboratoriums, Prof. J. Wislicenus, wohl nicht erhoben haben, wenn

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 356 ff.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 149.

³⁾ Diese Berichte 18, 3249.

⁴⁾ Compt. rend. 110, 466 und 115, 462.

⁵⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 1893, 364—381 und 1893, 574 ff. referirt. in diesen Berichten 26, R. 813 und 27, R. 47.

er gewusst hätte, dass letzterer das Programm für die Studien über Ringketone aus normalen zweibasischen Säuren theilweise schon vor dem Erscheinen der ersten Notiz Markownikoff's in dem Jahrgange 1890 der Comptes rendus, nämlich auf der Heidelberger deutschen Naturforscherversammlung im Herbste 1889¹⁾) sowie schon vorher in den Berichten der kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften²⁾ entwickelt und die Mager'sche Arbeit bereits im Jahre 1890 als Dissertation im Drucke erschienen ist, also lange vor Markownikoff's erster Mittheilung begonnen worden ist.

Mager hat schon damals auch die Untersuchung der trocknen Destillation des azelaïnsauren Calciums, die schon von Dale und Schorlemmer einmal ausgeführt war, aber nur ein »unentwirrbares, zwischen 100 und 362° siedendes Gemenge« geliefert hatte, wieder aufgenommen. Es war ihm gelungen, aus dem rohen Destillationsproducte durch Fractionirung im luftleeren Raume das unter 23 mm Druck zwischen 90 und 91° übergehende Azelaïnketon in geringer Menge zu isoliren. Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat erhielt er daraus eine krystallinische, zwischen 90 und 95° schmelzende Säure, deren Menge nur zu einer einzigen Analyse ausreichte. Letztere gab auf die Formel C₈H₁₄O₅ führenden Zahlen. Danach erschien das Azelaïnketon nicht als das normale Cyclooctanon. Jedenfalls erheischte diese Untersuchung eine Wiederholung, mit welcher ich durch Hrn. Professor Wislicenus beauftragt wurde.

Die zu meiner Arbeit erforderliche Azelaïnsäure habe ich grössttentheils durch Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure selbst dargestellt. Ich wandte dazu theils das von Mager benutzte Verfahren (allmähliches Einfliessenlassen von 1 kg Ricinusöl in 7½ kg siedende Salpetersäure von 1.25 specifischem Gewicht und Kochen bis zum Aufhören der Entwicklung rother Dämpfe), theils die Methode von Markownikoff (allinählichen Zusatz von 400 g Salpetersäure (1.25 specifisches Gewicht) zu 200 g Ricinusöl und nachheriges Erhitzen bis zur Beendigung der Oxydation) an. Die heisse wässrige Säurelösung wurde dann durch Abgiessen von dem harzartigen Oele getrennt, letzteres noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, und die gesamte Wasserlösung eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einem körnigen Krystallbrei erstarrte. Letzterer wurde vor der Wasserluftpumpe möglichst trocken gesogen und dann auf Korksäure und Azelaïnsäure verarbeitet.

¹⁾ Tageblatt der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte Seite 227.

²⁾ Sitzung vom 3. Juni 1889. Berichte über die Verhandlungen der mathematisch-physikalischen Klasse, Bd. 41, S. 237.

Die Trennung wurde zunächst durch Behandeln des bis zur vollen Entfernung des anhaftenden Wassers geschmolzenen und nach dem Wiedererkalten fein geriebenen Rohsäuregemisches mit Aether möglichst weit getrieben. Die Azelaïnsäure löst sich in diesem bekanntlich leichter (auf 100 Th. Aether 2.68 Th. Säure), als die Korkäsüre (100 Th. Aether 0.86 Th. Säure) auf. Eine vollständige Scheidung auf diesem Wege ist jedoch unmöglich und die Reindarstellung der Componenten eine äusserst mühsame, zeitraubende und unvollkommene. Zweckmässig ist es, sie mit der von Gantter und Hell¹⁾ angegebenen Methode zu verbinden, welche die verschiedene Löslichkeit der Magnesiumsalze in Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 18° 3.63 Th. azelaïnsaures und 13.54 Th. korksaures Magnesium) benutzt. Durch wiederholte Anwendung beider Verfahrensweisen auf die noch unvollkommen geschiedenen Anteile wurden schliesslich beide Säuren bis auf eine sehr geringe Menge bleibenden Gemisches in reinem Zustande gewonnen. Ein Theil der Azelaïnsäure wurde von C. A. F. Kahlbaum (250 g) bezogen. Dieselbe schmolz zwischen 106 und 110° und lieferte bei weiterer Verarbeitung 190 g reiner Azelaïnsäure. Von letzterer standen mir im Ganzen 920 g zu Gebote. Sie schmolz scharf bei 106.5° und erstarrte beim Abkühlen in grossen, quadratischen, mosaikartig an einander gelagerten Blättchen²⁾ und gab bei der Elementaranalyse zur Formel C₉H₁₆O₄ stimmende Zahlen.

Ber. C 57.45, H 8.51.

Gef. » 57.53, 57.35, » 8.57, 8.62.

Diese Säure wurde nun entweder in Form ihres Calciumsalzes, oder direct, mit etwas mehr als 1 Mol. frisch gelöschem Kalk innig gemengt, der trocknen Destillation unterworfen. Das Zusammenschmelzen wurde zweckmässig durch Zumischung des gleichen Gewichtes von Chamottekachelpulver verhindert. Die Destillation wurde in Mengen von etwa 10 g aus Glasretorten vorgenommen, welche von zerlegbarem, mit Asbestfasern ausgefülltem Eisenblechmantel umgeben und so gegen die unmittelbare Einwirkung der Flamme auf die Retortenwandungen geschützt wurden. Anfangs ging Wasser über, dann folgten dichte weisse Nebel, die sich theilweise im Kühler, theilweise in mit Eis und Kochsalz umgebenen Vorlagen in zwei Schichten — einer unteren, wässrigen und einer leichteren, braunen und grün fluorescirenden, theerigen — condensirten. Die aus den 900 g Säure

¹⁾ Diese Berichte 14, 1552.

²⁾ Gemische von Korkäsüre und Azelaïnsäure (auch das bei 160° schmelzende Gemenge von 3 Th. Azelaïnsäure und 2 Th. Korkäsüre) erstarrten stets mit porcellanartiger Oberfläche (Gantter und Hell, diese Berichte 14, 1546.)

in mehr als 100 Destillationen gewonnenen flüssigen Producte wogen zusammen 440 g.

Die Abscheidung möglichst reinen Azelaïnketons oder Azelaons war mit ausserordentlich grossen Verlusten verbunden, da die ölige Schicht von vornherein schon grösstentheils aus nichtflüchtigen Stoffen bestand, die verdampfbaren aber bei jedem neuen Erhitzen sich grösstentheils zu nicht mehr übergehendem dunkelbraunem Theer condensirten.

Schon bei der Destillation der Rohöle mit Wasserdampf blieb der Haupttheil (etwa 75 pCt.) als zähe Masse zurück, während etwa 25 pCt. hellgelben Oeles überdestillirten, das nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat bei der Verbrennungsanalyse 81.16 bis 81.44 pCt. Kohlenstoff und 10.67 bis 10.79 pCt. Wasserstoff lieferte, während das erwartete Keton $C_8H_{14}O$ an Kohlenstoff 76.19 und an Wasserstoff 11.11 pCt. erfordert.

Die fractionirte Destillation im Vacuum war wegen heftigen Stossens trotz Siedesteinchen und capillarem Luftzutritt sehr erschwert. Sie lieferte unter einem Drucke von 86 mm Fractionen von 45—180°, worauf eine grosse Menge verkohlten Rückstandes hinterblieb. Das Uebergangene wurde nun unter 22 mm Druck weiter fractionirt und gab nach mehrmaliger Wiederholung nahezu gleiche Quantitäten zwischen 45 und 80°, von 80—91° und 91—105°. Bei jeder Destillation blieben dunkle Producte zurück, deren Menge sich allerdings bei jeder Wiederholung verminderte. Der Geruch der klaren Destillate war ein angenehm pfefferminzartiger.

Die Verbrennungsanalysen lieferten folgende Prozentzahlen.

Fraction 45 — 80° C	75.79, 75.98,	H	11.09, 11.16.
» 80—91° »	76.29, 76.26,	»	11.16, 11.21.
» 91—105° »	79.80, 79.51,	»	10.88, 10.86.



Schon das erste Drittel hatte demnach annähernd, das zweite (80—91°) fast genau die verlangte Zusammensetzung. Es stimmt das zur Beobachtung Mager's, der durch sehr häufig wiederholte gebrochene Destillation schliesslich eine kleine Menge wasserhellenden, zwischen 90 und 91° constant übergehenden Oeles von der Formel des Azelaons erhielt.

In der Hoffnung, aus den annähernd reinen Antheilen reine krystallinische Verbindungen isoliren zu können, habe ich weitere Destillationsversuche unterlassen.

Bei den Versuchen, eine Natriumbisulfitverbindung darzustellen, bestätigte sich die schon von Mager gemachte Beobachtung, dass eine solche sich zwar beim Schütteln der Destillate mit syrupförmiger Sulfatlösung reichlich in kleinen Blättchen ausscheidet, sich aber sehr

leicht sowohl bei dem Versuche, sie aus Aether und Alkohol zu krystallisiren, als auch beim Trocknen der nur scharf abgepressten, mit wenig Wasser und mit Alkohol und Aether abgewaschenen Masse im Vacuumexsiccatore stetig zersetzt. Nach 4—5 Tagen blieb das Gewicht constant. Nun aber wurden in dem Rückstande 17.65 pCt. Natrium gefunden, während die Formel $C_8H_{14}O + NaHSO_3$ nur 9.96 pCt. verlangt.

Die Versuche, ein krystallinisches Oxim darzustellen, schlugen ebenfalls vollständig fehl. Die Behandlung mit einer äquivalenten wässrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung unter Zusatz von Soda, Kalilauge oder Natriumacetat lieferte keine fassbaren Producte. Nur als 1 Theil Keton in 2 Theilen Alkohol gelöst, mit der 3 Molekülen entsprechenden Menge salzaurem Hydroxylamin und darauf mit der letzterem äquivalenten Sodamenge vermischt, etwa 6 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde, schied sich ein stickstoffhaltiges Oel ab, das in Aether aufgenommen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet wurde. Nach vollständigem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das auch bei — 18° nicht fest wurde. Bei 100 mm Druck destillirt, ging es zur Hälfte zwischen 140 und 160° über, dann fing an Zersetzung einzutreten. Die geringe Menge des Destillates verbot weiteres Fractioniren, und wurde daher direct zu Stickstoffbestimmungen benutzt, die zu dem für die Formel des Azelaonoxims, $C_8H_{11}:N.OH$, berechneten Werthe ziemlich gut stimmten.

Ber. N 9.93. Gef. N 9.75, 10.09.

Ein krystallinisches oder auch nur sonst greifbares Phenylhydrazon konnte weder mittels freien Phenylhydrazins, noch seines Acetats gewonnen werden.

Dagegen gelang es, ein krystallinisches Semicarbazone darzustellen. Es wurde das zwischen 80° und 91° siedende Keton mit 2 Mol. salzaurem Semicarbazid und der letzterem entsprechenden Menge Kaliumacetat vermischt, dann Wasser bis zur Lösung der festen Salze und hierauf Alkohol bis zum Verschwinden der Oelschicht hinzugegeben. Das Gemisch wurde sich selbst überlassen, bis abgegossene Proben auf Wasserzusatz kein Oel, sondern eine vollkommen feste Krystallmasse abschieden. Als nach 11 Tagen dieser Punkt erreicht war, wurde das Ganze mit Wasser gefällt und die weisse Krystallmasse gesammelt und trocken gepresst. Sie erwies sich äusserst leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol, leicht löslich in Benzol, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff und ziemlich leicht löslich in Petroläther. Am besten liess sie sich aus 60-prozentigem Weingeist umkrystallisieren und wurde so in farblosen, glänzenden Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt ziemlich genau um 85° lag. Die Analyse ergab Zahlen,

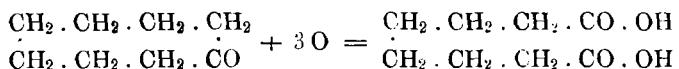
welche gut zu der erwarteten Formel $C_8H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_9H_{17}N_3O$ stimmten.

Ber. C 59.02, H 9.29, N 22.95.
Gef. » 58.86, 59.29, » 9.47, 9.59, » 22.73, 23.29.

Auch aus den unter 22 mm Druck bei 50—80° und 91—100° übergegangenen Fractionen des Ketons liessen sich gewisse Mengen derselben Verbindung abscheiden.

War hiermit endlich die Existenz des Azelaons oder Cyclooctanons in den Producten der Destillation des azelaïnsauren Calciums zweifellos festgestellt, so konnte nun weiter zu entscheidenden Oxydationsversuchen vorgeschritten werden.

Aus der normalen Azelaïnsäure war normales Cyclooctanon zu erwarten, das bei der Oxydation normale Hexamethendicarbonsäure oder Korksäure liefern sollte.



Ein Oxydationsversuch mit Salpetersäure ergab ein nicht ganz zufriedenstellendes Resultat. Das im Vacuum zwischen 80° und 91° siedende Azelaon wurde beim Uebergießen mit der zehnfachen Menge Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. sogleich rothbraun gefärbt. Da aber keine Erwärmung eintrat, wurde auf dem Dampfbade erhitzt und nun trat stürmische Reaction ein, die nach etwa 12-stündigem Kochen mit Verschwinden des Öles beendet war.

Beim Verdampfen der sauren Lösung hinterblieb eine geringe Menge eines schmierigen Rückstandes, der einige körnige Krystallaggregate enthielt, die auf porösen Porcellanplatten und schliesslich durch Ausziehen mit Chloroform von den amorphen Beimengungen möglichst befreit und dann aus siedendem Wasser umkristallisiert wurden. Sie schieden sich — ganz wie Korksäure — in federförmigen Aggregaten aus und erstarrten nach dem Schmelzen in den charakteristischen, strahlig angeordneten, glänzenden Nadeln, schmolzen aber schon bei 133°. Zum weiteren Umkristallisiren war die Menge zu gering.

Bessere Aussichten bot ein Vorversuch der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

8 g des Ketons wurden nun in etwa der dreifachen Menge Aether gelöst und so oft mit je 20 ccm einer gesättigten Permanaganatlösung kräftig durchgeschüttelt, bis die anfangs schnell verschwindende Färbung längere Zeit erhalten blieb. Darauf wurde der Rest des nach der Gleichung



berechneten Kaliumpermanganates zugegeben und die Flüssigkeit durch ein Rührwerk 24 Stunden in Bewegung erhalten. Durch Zusatz von

Mangansulfatlösung wurde die nicht bedeutende, unverändert gebliebene Menge Permanganat vollständig zerstört, der Braunsteinschlamm vor der Saugpumpe gesammelt und noch einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen. Die farblosen, neutral reagirenden Filtrate wurden darauf eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und im Hagemann'schen Apparate¹⁾ möglichst erschöpfend ausgeäthert.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine farblose, körnig-kristallinische Säure, welche auf porösen Thonplatten von einer geringen Menge eines gelbbraunen Syrups befreit und aus siedendem Wasser umkristallisiert wurde. Sehr bald nahm sie den der Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, zukommenden Schmp. 139.5—140° an, der sich dann nicht mehr änderte. Die Krystalle stimmten im Aussehen, auch nach dem Erkalten der geschmolzenen Masse, vollständig mit reiner Korksäure überein und lieferten bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen.

Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 55.18, 55.24, » 8.16, 8.09.

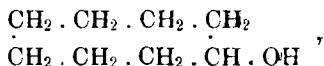
Auch aus den niedriger siedenden Anteilen des Ketones (Sdp. 50—80° bei 22 mm) wurde dieselbe Korksäure gewonnen, die gleich gut stimmende Analysenresultate ergab.

Die Ausbeuten an reiner Säure waren allerdings in allen Fällen auch hier geringe und erreichten kaum 10 pCt. des theoretischen Werthes. Theilweise, aber allerdings auch nur theilweise, wird dies auf der Unmöglichkeit beruhen, einer verdünnten wässrig-schwefelsauren Lösung durch Aether alle Korksäure zu entziehen.

So viel aber darf als feststehend betrachtet werden, dass bei der trocknen Destillation des azelaïnsauren Calciums gewisse Mengen des normalen Cyclooctanons entstehen. Dass dieselben nicht bedeutend sein können, hängt ohne Zweifel mit geometrischen Verhältnissen zusammen. Während die Adipinsäure das Letzteren am besten entsprechende Cyclopentanon nahezu quantitativ liefert, verringern sich die Ausbeuten an den höheren normalen Homologen mit steigendem Molekulargewicht in rapider Progression. Noch ziemlich reichlich resultirt das Cyclohexanon aus Pimelinsäure, beträchtlich weniger liefert die Korksäure an Suberon, und leider nur äusserst geringe Mengen werden von dem normalen Azelaon erhalten. Ob neben Letzterem isomere, aber nicht normale Cycloketone auftreten, wie die so leicht bei der Rectification des Rohdestillates entstehenden Condensationsprodukte gebildet werden und manche andere hierher gehörige Frage, wird sich leider schwer entscheiden lassen, da alle einschlägigen Arbeiten unverhältnismässigen Aufwand an dem kostspieligen Materiale erheischen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1975.

Mit einem mir noch verbliebenen Reste des annähernd reinen Azelaons ist es mir gelungen, noch den cyclischen Alkohol,



das Azelaol oder normale Cyclooctanol darzustellen.

Azelaon vom Sdp. 80—91° bei 22 mm Druck wurde in der 4-fachen Menge auf dem Wasserbade siedenden, absoluten Alkohols gelöst und am Rückflusskühler ziemlich schnell das doppelte Gewicht Natrium zugegeben. Sobald sich Natriumäthylat abzuscheiden begann, wurde Alkohol bis zur Lösung zugefügt. Später wurde Letzterer abdestillirt und im Oelbade bei 150° möglichst vollständig verjagt. Dem trocknen gelblich-weissen Rückstande wurde Wasser bis zur vollständigen Lösung zugesetzt und das abgeschiedene Oel abgehoben. Ausäthern der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit lieferte noch etwas mehr desselben. Ueber frisch geglühter Pottasche getrocknet, wurde es dann destillirt. Bei 749 mm Druck gingen bis 187° nur wenige Tropfen, dann zwischen 187 und 188° Alles bis auf einen geringen, nicht flüchtigen Anteil über. Bei wiederholter Rectification änderte sich der Siedepunkt nicht.

Das erhaltene farblose Oel war in der That der erwartete Alkohol, $\text{C}_8\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$, das Azelaol, in reinem Zustande.

Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 74.93, 75.11, » 12.55, 12.55.

330. Karl Schaum: Zur Tautomerie des Acetessigesters.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Vor Kurzem hat Robert Schiff¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass Acetessigester sich bei Gegenwart einer Spur von Natriumäthylat an Benzalanilin unter Bildung einer Enolverbindung adiert, dass dagegen bei Anwesenheit einer geringen Menge von Piperidin die entsprechende Ketoform gebildet wird, während beim Fehlen dieser Zusätze eine Mischform entsteht. Diese Form wird von Schiff als ein Gleichgewichtszustand aufgefasst; sie entsteht auch aus den beiden anderen Formen durch öfteres Umkristallisiren aus Alkohol oder durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt. Die Ketoform des Additionsproduktes soll durch Natriumäthylat in die Enolverbindung, diese durch Piperidin in die Ketoform übergeführt

¹⁾ Diese Berichte 31, 601.