

357. Adolf Baeyer und Hans von Liebig: Ueber den Doppelaldehyd der Adipinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Baeyer hat in einer Abhandlung über den Aldehyd der Korksäure¹⁾ gezeigt, dass dieser Körper durch Behandlung der Dioxysebacinsäure mit Bleisuperoxyd entsteht, und angekündigt, dass entsprechende Versuche mit der Oxykorksäure angestellt werden sollten. Diese Untersuchung, welche wir gemeinschaftlich unternommen haben, hat nun ergeben, dass, obgleich der Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure derselbe zu sein scheint, wie bei der Dioxysebacinsäure, der gebildete Doppelaldehyd der Adipinsäure doch nicht isolirt werden konnte. Er bildet aber sofort Condensationsproducte, von denen das innere Condensationsproduct — der Aldehyd des Cyclopentens — leicht abzuscheiden war.

Dioxykorksäure.

Zur Darstellung der Dibromkorksäure wurden 50 g Korksäure mit 100 g Phosphortribromid und 180 g Brom 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und die Flüssigkeit in kleinen Portionen in viel heisses Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich ein gelblich gefärbter Krystallkuchen aus, weitere Mengen wurden noch durch Eindampfen der Mutterlauge und der Waschwässer bis zum Eintritt einer Rothfärbung erhalten. Gereinigt wurde die Substanz nur durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, da zu den folgenden Versuchen eine absolute Reinheit nicht erforderlich schien, und die Analyse der Substanz nahezu auf Dibromkorksäure stimmte.

Aus der Dibromkorksäure lässt sich durch Kochen mit Barytwasser mit Leichtigkeit eine krystallisirende Dioxykorksäure erhalten, während durch Kochen mit Kali nach früheren Angaben immer nur amorphe Producte gewonnen worden sind²⁾.

30 g Dibromkorksäure wurden mit 60 g Barythydrat und 90 g Wasser 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich 18 g eines sandigen, aus dem Baryumsalz der Dioxykorksäure bestehenden Krystallpulvers abschieden. Dasselbe wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme versetzt, und die Säurelösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, weil auf dem Wasserbade syrupöse Substanzen entstanden. Das ausgeschiedene Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1962.

²⁾ Gal und Gay Lussac, Ann. d. Chem. 155, 252; Hell und Rempel, diese Berichte 18, 818.

pulver wurde endlich einige Male aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die Dioxykorksäure krystallisirt in undeutlichen Formen und schmilzt bei 168°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_8H_{14}O_6$:

Ber. C 46.60, H 6.79.
Gef. » 46.82, 46.83, » 6.98, 6.86.

Das Calciumsalz bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle¹⁾. Mangan- und Zink-Salz fallen in der Kälte nicht, in der Wärme als pulvrige Niederschläge aus, das Silbersalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure.

Trägt man Bleisuperoxyd in eine kochende Lösung von Dioxykorksäure ein, so entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und es wird der eigenthümliche, an Oenanthol erinnernde Geruch des Doppelaldehyds der Korksäure bemerkbar. Es rührt dies wohl unzweifelhaft von der Bildung des Doppelaldehyds der Adipinsäure her, welcher aber durch Destillation mit Wasserdampf nicht in greifbaren Mengen gewonnen werden konnte. Dieser Umstand ist nicht auffallend, da auch der Doppelaldehyd der Korksäure nur sehr schwer mit Wasserdämpfen übergeht. Ebenso wenig gelang es, mit Aether den Aldehyd zu extrahiren, und man wird daher wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass der Aldehyd zwar gebildet, sofort aber durch Polymerisation oder Condensation in andere, in Wasser lösliche Producte verwandelt wird.

Trägt man indessen das Bleisuperoxyd in eine mit Mineralsäuren oder Essigsäure versetzte kochende Lösung der Dioxykorksäure ein, so tritt ein bittermandelölähnlicher Geruch auf, der seinen Ursprung der Bildung eines inneren Condensationsproductes des Doppelaldehydes — des Aldehydes des Cyclopentens — verdankt.

Die Ausbeute an diesem Körper ist indessen eine sehr geringe und beträgt nur 2–3 pCt. der angewendeten Dioxykorksäure.

Die besten Resultate wurden auf folgendem Wege erhalten. 10 g Dioxykorksäure wurden mit 20 g Bleisuperoxyd, 30 g Eisessig und 30 g 25-procentiger Phosphorsäure gemischt und etwa 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde hierauf Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat noch mehrmals für sich destillirt, wobei der gebildete Aldehyd schliesslich mit den ersten Portionen in Oeltropfen übergeht. Die Anwendung von Aether wurde wegen der leichten Flüchtigkeit des Körpers vermieden.

¹⁾ Gantter und Hell, diese Berichte 15, 150.

Aldehyd des Cyclopentens.

Der Aldehyd bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem, Benzaldehyd-ähnlichem Geruch, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Menge und der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht bestimmt werden. Aus demselben Grunde wurde die Zusammensetzung des Aldehydes nicht durch directe Analyse, sondern durch die Analyse des Semicarbazons und der aus dem Aldehyd gewonnenen Säure festgestellt.

Semicarbazon des Aldehydes des Cyclopentens.

Versetzt man die wässrige Lösung des Aldehydes mit salzsaurem Semicarbazid, so fällt das Semicarbazon sofort in glänzenden, ungleichseitigen, sechseckigen Blättchen aus, die sich in viel heissem Wasser lösen und beim Erkalten wieder in schönen Blättchen auskrystallisiren. Zur Analyse wurde der Körper aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel $C_5H_{11}N_3O$:

Ber. C 54.90,	H 7.19,	N 27.45.
Gef. » 54.97, 54.95,	» 5.42, 3.24,	» 27.69.

Das Oxim konnte nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden. Das aus Alkohol umkrystallisirte Phenylhydrazon bildet farblose Blättchen, die sehr rasch gelb werden und sich in ein rothes Harz verwandeln.

Carbonsäure des Cyclopentens.

Der Aldehyd reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Zur Darstellung der entsprechenden Säure zeigte es sich zweckmässig, folgendermaassen zu verfahren. Eine wässrige Lösung von 2 g Aldehyd wurden mit 20 g frisch gefälltem Silberoxyd bis zum Verschwinden des Geruches — was 24 Stunden erforderte — auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt.

Der Kolbeninhalt wurde hierauf mit Sodalösung erwärmt und die filtrirte Flüssigkeit stark eingengt. Beim Ansäuern scheidet sich der grösste Theil der Säure in fester Form ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Aether, in welchem sie leicht löslich ist, aufgenommen, und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in ungleichseitig sechseckigen Blättchen oder in einseitig gefügten Nadeln vom Schmp. 120° . Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. In reinem Zustande ist sie geruchlos, die rohe Säure riecht wahrscheinlich wegen einer Verunreinigung nach Isobuttersäure. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Alkalische Permanganatlösung wird sofort dadurch entfärbt.

Dieselbe Säure ist von Joh. Wislicenus und Gärtner¹⁾, sowie von W. H. Perkin jun. und Haworth²⁾ dargestellt worden. Erstere erhielten dieselbe durch Behandlung der α -Oxycyclopentancarbonsäure mit Jodwasserstoff, letztere durch Behandlung der gebromten Cyclopentancarbonsäure mit Kali.

Hr. J. Wislicenus hat die Güte gehabt, uns eine Probe der von ihm dargestellten Säure zur Verfügung zu stellen. Wir waren durch eine Vergleichung der Eigenschaften der Salze, sowie der Säure im Stande, die Identität festzustellen,

Die Analyse stimmt mit der Formel $C_6H_8O_2$.

Ber. C 64.29, H 7.14.

Gef. » 63.68, 63.89, » 7.32, 7.33.

Hr. Prof. Muthmann hatte die Güte, eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung vorzunehmen. Er theilte uns darüber Folgendes mit:

Angewandte Substanz 0.4045 gcm; angewandter Aether 19.7 gcm; Siedepunkterhöhung 0.348° .

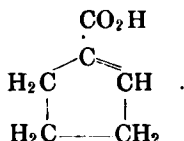
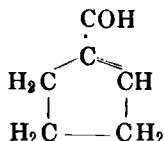
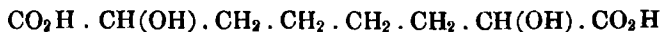
Molekulargewicht: Ber. 112. Gef. 127.

Von den Salzen sind besonders das Kupfer- und das Silber-Salz charakteristisch. Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit nicht zu viel Kupferacetat, so scheidet sich das Kupfersalz allmählich in schön blauen prismatischen Täfelchen aus, die sich beim Erhitzen in ein weissliches, amorphes Pulver verwandeln. In derselben Form wird das Salz sofort erhalten, wenn man die mit Kupferacetat versetzte Lösung zum Kochen erwärmt oder wenn man zur Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte Kupfernitrat zugeibt.

Das aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in sechseckigen Blättchen.

Theoretisches.

Der Zusammenhang der Dioxykorksäure mit dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, dem Aldehyd und der Säure des Cyclopentens wird durch folgende Formeln dargestellt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 333.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 65, 86.

Schliesslich bemerken wir, dass die Bleisuperoxydmethode, welche bei der Dioxykorksäure wegen der Unbeständigkeit des gebildeten Aldehydes keine zufriedenstellenden Resultate giebt, mit sehr gutem Erfolge bei einbasischen α -Oxysäuren angewendet werden kann. So liefert auch α -Oxyisovaleriansäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd in sehr guter Ausbeute. Das Semicarbazon schmilzt bei 124° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_{11}N_3O$.

Ber. N 32.55. Gef. N 32.71.

358. C. Wolf: Ueber die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime.

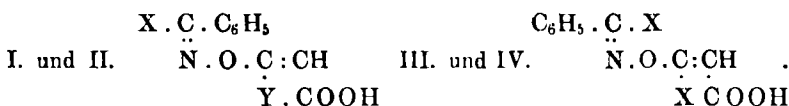
[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem Chemical Laboratory of Mc. Gill University, Montreal.)

(Eingegangen am 8. August.)

Benzenylamidoximessigsäure wurde zuerst von Koch¹⁾ dargestellt, und des Weiteren von Werner²⁾ und seinen Schülern untersucht. Werner zeigte, dass die Chlorderivate in zwei Modificationen existiren, welche wahrscheinlich geometrische Isomerie besitzen.

Gelegentlich einer Arbeit in dieser Richtung wurde von mir die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime untersucht, da die Möglichkeit vorhanden sein könnte, stereoisomere Säuren von der einen oder anderen der nachfolgenden Configurationen zu erhalten.



Werner zeigte weiter, dass die Amidokörper Alkohol abspalten unter gleichzeitiger Bildung des Esoanhydrids der Benzenylamidoximessigsäure. Mit Salzsäure versetzt, entsteht hieraus wieder unter Aufspaltung des Ringes die Amidosäure.

In Folgendem sollen in Kürze die Resultate einer Arbeit dargelegt werden, welche sich in ähnlicher Weise mit der Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime beschäftigt.

Eine absolut alkoholische Lösung, enthaltend äquivalente Mengen Natriumäthylat und Benzhydroximsäureamid, wird unter Kühlung langsam mit einem Molekül Chlorfumarsäureester versetzt. Es tritt hierbei sofort Kochsalzabscheidung ein. Nach zweistündigem Erwärmen auf

¹⁾ Diese Berichte 22, 3161.

²⁾ Diese Berichte 25, 27.