

Forschungen von Brester¹⁾, Bourgoin²⁾ Balbiano und Alessi³⁾, Bunge⁴⁾, Renard⁵⁾ an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode Kohlenoxyd und Kohlensäure liefert. In der Wärme tritt an der Anode nur Kohlensäure auf. Gerade auf diesem Verhalten beruht die weitgehende Verwendbarkeit der oxalsäuren Salze, die sich der freien Säure völlig analog verhalten, zur Metallelektrolyse, im Gegensatz zu anderen organischen Säuren und ihren Salzen. Darauf deutet auch schon die Constitution der Oxalsäure hin, der ja ausser in den Carboxylgruppen jeder Kohlenstoffgehalt abgeht. Dass der Gebrauch der Citronensäure und der Weinsäure, die noch andere kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, bei der Eisen elektrolyse die Bildung kohlenstoffhaltiger Niederschläge bewirkt, erscheint an und für sich schon viel glaubhafter. In der That wurde schon früher durch die auf Veranlassung von Classen angestellten Versuche Heidenreich's⁶⁾ bestätigt, dass mit Benutzung dieser letzteren beiden Säuren elektrolytisch abgeschiedenes Eisen relativ viel Kohlenstoff enthält⁷⁾.

Der Frage des Kohlenstoff- und Phosphor-Gehaltes von Eisenniederschlägen, die aus Ammoniummetaphosphatlösungen erhalten werden, näherzutreten, unterliessen wir vorab, da diese Methode hier nicht geübt wird.

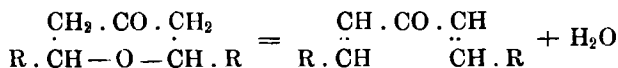
Wir gedenken jedoch, auch in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

114. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyrylverbindungen.

(Eingegangen am 15. März.)

[Zweite Mittheilung.]

Mit dieser kleinen Notiz will ich meine erste Mittheilung⁸⁾ über die in der Ueberschrift genannten Verbindungen ergänzen. Die Umwandlung der Hydropyrone in ungesättigte Ketone:



¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1867, 87, ²⁾ Compt. rend. 67, 97.

³⁾ Gazz. chim. 1882, 190. Diese Berichte 15, 2236.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 78.

⁵⁾ Ann. Chim. phys. [5] 17, 289. Siehe auch: Löb, »Unsere Kenntn. i. d. Elektrolyse u. Elektrosynthese organischer Verbindungen«.

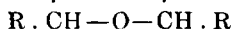
⁶⁾ Heidenreich, diese Berichte 29, 1585.

⁷⁾ Vergl. Nicholson u. Avery, Journ. Am. Chem. Soc. 18, 657.

⁸⁾ Diese Berichte 31, 1508.

kann nicht allein durch Salzsäure, wie früher angegeben, sondern auch durch Salpetersäure, Schwefelsäure etc. bewirkt werden. Einige Tropfen wässriger Mineralsäuren genügen, um Hydropyrone in alkoholischer Lösung nach kurzem Kochen vollständig in ungesättigte Ketone umzuwandeln. Verdünnte Essigsäure wirkt ebenso, nur dass die Umwandlung langsamer vorschreitet. Eisessig ist nicht in dieser Art wirksam. Die in Rede stehenden Umwandlungen habe ich am Diphenyl¹⁾- und am *o*-Dimethoxydiphenyl²⁾-Derivat beobachtet. Jetzt füge ich die Beschreibung des *o*-Diäthoxydiphenyl-Derivats bei, das ebenfalls leicht in das entsprechende Keton übergeht.

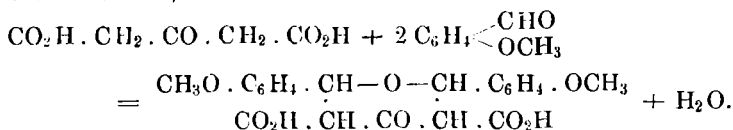
In den folgenden Zeilen will ich mit der Beschreibung der Säuren



einen Beitrag zur Kenntniss der Hydropyronverbindungen liefern.

Condensation der Acetondicarbonensäure mit
Methylsalicylaldehyd.

Das Gemisch von zwei Mol.-Gew. Aldehyd und einem Mol.-Gew. Acetondicarbonensäure wurde mit dem gleichen Volumen Essigsäure übergossen und unter Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. Ueber Nacht gesteht das Gemisch zu einer compacten Krystallmasse, die mit Essigsäure gewaschen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Diese Krystalle sind *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropyron-dicarbonensäure,



Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether. Essigsäure und kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem. Sie schmilzt unter Kohlensäure-Abgabe und hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Wird die Säure langsam erhitzt, so schmilzt sie bei 140°, bei schnellem Erhitzen tritt die Schmelzung gegen 170° ein. In alkoholischer Lösung giebt die Säure mit FeCl₃ eine rothe Färbung.

C₂₁H₂₀O₈. Ber. C 63.0. H 5.0.

Gef. „ 62.7, 5.4.

Da die Salze der Säure sehr unbeständig sind, so wurden die sauren Eigenschaften der Verbindung durch Titration ermittelt.

C₂₁H₁₈O₈K₂. Ber. K 16.3. Gef. K 15.6.

In der Lösung zerfallen die Salze unter Kohlensäure-Abscheidung, besonders beim Erwärmen, und gehen in das diese Berichte 31, 1511 beschriebene Hydropyron über.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2801.

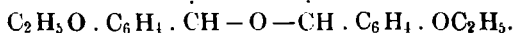
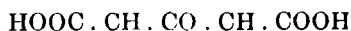
²⁾ Diese Berichte 31, 1510.

Dieses Verhalten bietet einen bequemen Weg zur Darstellung des *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrons: die Säure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft.

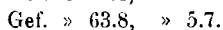
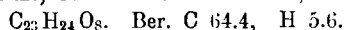
Der Rückstand liefert, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, reines Hydropyron. Dieses Hydropyron vom Schmelzpunkt 171° erhielt ich früher, indem ich die Säure bis zur völligen Abspaltung von Kohlensäure erhitzte. Das hier beschriebene Verfahren ist bequemer.

Condensation der Acetondicarbonsäure mit
Aethylsalicylaldehyd.

Dem Vorgehenden ganz analog, erhält man durch Condensation des Aethylsalicylaldehyds mit Acetondicarbonsäure *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronicarbonensäure,



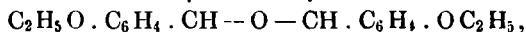
Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie weisse Krystalle, die in Wasser nicht löslich sind, in Aether, Benzol und kaltem Alkohol sich schwer lösen, in heissem Alkohol aber ziemlich löslich sind. In alkoholischer Lösung giebt die Säure mit FeCl_3 eine rothe Färbung; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 170° , sonst bei 140° .



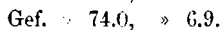
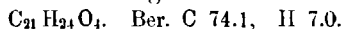
Die sauren Eigenschaften wurden auch hier durch Titration bestimmt.



Das Ammoniumsalz eignet sich am besten, um die Säure in *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyron,



überzuführen. Dampft man die Lösung desselben auf dem Wasserbade ab, so bleibt fast reines Hydropyron zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dieses Hydropyron weisse, bei 126° schmelzende Krystalle, die in heissem Alkohol löslich, aber in kaltem Alkohol schwer und in Wasser garnicht löslich sind.



Wird die alkoholische Lösung des Hydropyrons mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so findet die glatte Umwandlung in das ungesättigte Keton,



statt. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle

desselben ab, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether reichlich, in kaltem Alkohol schwerer löslich sind. Zur Umkrystallisation eignet sich besonders wässriger Alkohol. Das Keton schmilzt bei 88°.

$C_{21}H_{22}O_3$. Ber. C 78.2, H 6.8.
Gef. » 77.9, » 6.9.

Odessa, Universität.

115. F. Tiemann: Ueber die Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon.

[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Vor einigen Monaten haben J. Flatau und H. Labbé¹⁾ ein Verfahren zur Trennung des Citronellals vom Citral angegeben. Nach demselben soll aus einer wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindungen des Citronellals und Citrals durch Baryumchlorid nur Citronellal als Citronellalbaryumbisulfit zu fällen sein. Diese Angabe trifft nicht zu; denn in der wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsteht ebenso wie in der Auflösung der entsprechenden Citronellalverbindung durch Baryumchlorid ein Niederschlag. Das gleiche Verhalten zeigen in wässriger Auflösung die Natriumbisulfitverbindungen des Benzaldehyds und Methylheptenons.

Citronellalnatriumbisulfit löst sich in Wasser im Wesentlichen unzersetzt; Citralnatriumbisulfit dagegen, so lange man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet, nur zum Theil. In der Regel wird Citralnatriumbisulfit durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, unter Abspaltung von Citral in Citralhydrosulfonsäuresalze übergeführt, in deren wässriger Auflösung Baryumchlorid keine Fällung hervorruft. Daher kommt es, dass man einen wesentlich aus Citronellalbaryumbisulfit bestehenden Niederschlag erhält, wenn man ein Gemisch aus den Doppelverbindungen der beiden Aldehyde in Wasser löst und die Lösung mit Baryumchlorid versetzt. Von einer quantitativen Trennung des Citronellals vom Citral kann gleichwohl nicht die Rede sein, da ein Theil des Citralnatriumbisulfits unverändert in Lösung geht, und dem entsprechend dem ausfallenden Citronellalbaryumbisulfit sich grössere oder geringere Mengen von Citralbaryumbisulfit beimischen.

¹⁾ Bull. soc. chim. 19, 20, 1012; siehe auch H. Labbé, ibid. 21, 22, 77.