

## Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim.

4 g des Isonitrosodiketons wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 1.5 g salzaures Hydroxylamin, versetzt mit der zum Abstumpfen der Salzsäure nötigen Menge Natriumacetat, in concentrirter Lösung hinzugehau und das Gemisch 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die neue Substanz zunächst meistens als Oel aus, das indessen nach längerem Stehen krystallinisch wird. Löst man den Krystallkuchen in verdünntem, siedendem Alkohol, versetzt mit etwas Thierkohle (Kahlbaum), kocht noch 10 Minuten, filtrirt und lässt langsam erkalten, so erhält man das Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim in farblosen Prismen, die unter lebhafter Zersetzung bei 167° schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den anderen, gebräuchlichen, organischen Solventien und in verdünnter Natronlauge. Dem Tageslicht ausgesetzt, färbt sich die Verbindung nach einiger Zeit schwach violet.

0.1017 g Sbst.: 0.2535 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O. — 0.0885 g Sbst: 8 ccm N (17°, 742 mm). — 0.0865 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 730 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.09, H 4.96, N 9.93.

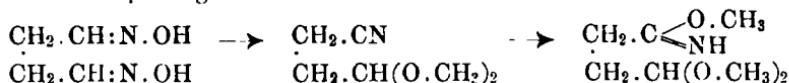
Gef. » 67.98, » 5.19, » 10.24, 9.90.

## 226. C. Harries: Ueber den Succindialdehyd.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Auf der Naturforscherversammlung zu Aachen<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, wie man von dem Succindialdoxim, welches nach den grundlegenden Untersuchungen von Ciamician und Dennstedt<sup>2)</sup> aus Hydroxylamin und Pyrrol entsteht, zum Succintetramethylacetal gelangen kann. Dasselbe wird gewonnen durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf das Dialdoxim unter Austritt von Hydroxylamin. Hauptproducte dieser Reaction sind aber Nitrildervative, welche sich vornehmlich aus der einen Aldoximgruppe durch Wasserabspaltung bilden:



Dieselben gehen beim Stehen mit Methylalkohol und Salzsäure in Imidoäther über. Obwohl die Isolirung des Succintetramethylacetals nach dieser Methode langwierig war, lehrte sie mich doch die

<sup>1)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1900, 857. <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 533 [1884].

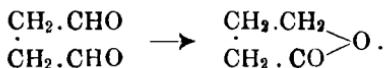
Eigenschaften dieses Körpers wie des freien Succindialdehyds kennen. Hierdurch wurde es mir ermöglicht, eine einfache Darstellungsweise des Succindialdehyds selbst direct aus dem Dialdoxim aufzufinden. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Suspension von Succindialdoxim entsteht unter Stickstoffoxydulentwicklung eine Lösung des freien Dialdehyds, aus welcher der Letztere gewonnen werden kann:



Schon Claisen<sup>1)</sup> hat eine ähnliche Methode bei der Darstellung des Campherchinons aus Isonitrosocampher benutzt.

Der Succindialdehyd verdient nach verschiedenen Richtungen hin besondere Beachtung. Er ist der erste Vertreter der bis jetzt so wenig untersuchten Körperklasse der aliphatischen Dialdehyde, welcher in reiner monomolekularer Form isolirt wurde. Da das Glyoxal nicht unzersetzt destillirbar ist, konnte man es bisher nicht in eine reine Form bringen<sup>2)</sup>. Das Octandial, welches sehr leicht veränderlich erscheint, hat Baeyer<sup>3)</sup> nur als polymeres Product analysirt.

Der Succinaldehyd besitzt auch historisches Interesse. Saytzeff<sup>4)</sup> hielt das Butyrolacton für den Aldehyd der Bernsteinsäure, bis Chancaroff<sup>5)</sup> im Fittig'schen Laboratorium endgültig nachwies, dass ein Lacton der  $\gamma$ -Oxybuttersäure vorlag. Ich habe auch alsbald versucht, das Butandial zum Butyrolacton zu isomerisiren:



Dieser Vorgang geht aber nicht so leicht von statthen, wie z. B. beim Glyoxal, welches durch Kalilauge in Glykolsäure umgewandelt wird. Das Butandial polymerisirt sich bei Berührung mit Alkalien sehr leicht, wobei, neben bittermandelartig riechenden Producten, braune amorphe Substanzen entstehen. Es ist mir bisher nicht gelungen, das Butyrolacton zu fassen. Da Perkin<sup>6)</sup> gezeigt hat, dass der Halbaldehyd der Bernsteinsäure in Terephthalsäure übergeht, ist es

<sup>1)</sup> Claisen, Manasse, diese Berichte **22**, 530 [1889]. Ann. d. Chem. **274**, 71 [1892].

<sup>2)</sup> de Forcrand, Bl. **41**, 240—244 [1884].

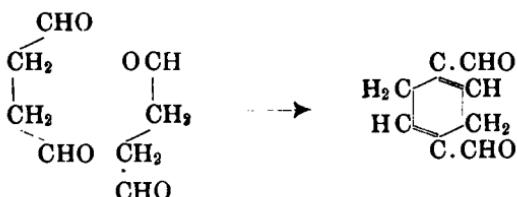
<sup>3)</sup> Diese Berichte **30**, 1962 [1897]. Baeyer, v. Liebig, diese Berichte **31**, 2106 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **6**, 1255 [1873]; ebenda **13**, 1061 [1880].

<sup>5)</sup> Bredt, diese Berichte **18**, 748 [1880]. Fittig, Ann. d. Chem. **208**, 111 [1881], **226**, 323 [1884].

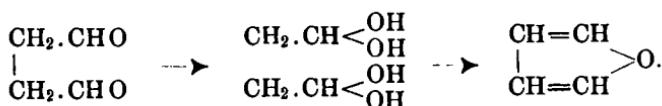
<sup>6)</sup> Centralblatt **1899**, 1, 557.

nicht unwahrscheinlich, dass hier eine analoge Condensation zu einem Dihydroterephthalodialdehyd stattfindet.

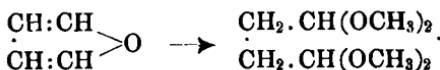


Der Succinaldehyd ist derjenige Grundkörper, der den einfachsten Uebergang von der aliphatischen Reihe zu den drei wichtigen, typischen, heterocyclischen Fünfringen, dem Furan, Thiophen und Pyrrol, gestattet.

Furan wird aus dem Dialdehyd beim Erhitzen mit Wasser gebildet, welche Reaction wohl in folgender Weise verläuft:

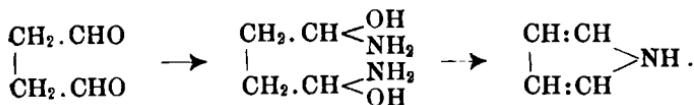


Früher habe ich gezeigt<sup>1)</sup>), dass sich das Furan durch Erhitzen im Rohr auf 120° mit methylalkoholischer Salzsäure zum Succintetramethylacetal aufspalten lässt:



Doch geht diese Rückverwandlung des Furans in ein Succindialdehydderivat viel schwieriger von statt, als die Ueberführung des  $\alpha$ -Methylfurans in Lävulinaldehydacetal.

Die Umwandlung des Dialdehyds in Pyrrol lässt sich spielend beim Erwärmen mit Ammoniak und Essigsäure bewirken; man muss hier wohl in erster Phase ein Aldehydammoniak-Additionsproduct annehmen, wie ich es schon beim Lävulinaldehyd gezeigt habe:

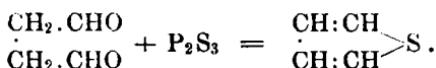


Die Aufspaltung des Pyrrols durch Hydroxylamin zum Dialdehyddialdoxim gelingt unter den von Ciamician und Dennstedt<sup>2)</sup> ermittelten Bedingungen ziemlich glatt in einer Höchstausbeute von 40 pCt. Sehr merkwürdig ist, dass dieselbe beträchtlich geringer wird, wenn das Pyrrol sehr rein ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 43 [1898].

<sup>2)</sup> loc. cit.

Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid nach der Paal'schen Methode<sup>1)</sup> endlich entsteht aus dem Butandial Thiophen.



Zu bemerken ist, dass der Thiophenring der beständige von den drei fünfgliedrigen Complexen ist, da es mir bisher, trotz mannigfacher Bemühungen, nicht gelang, denselben in ein Succindialdehydderivat überzuführen.

### Experimenteller Theil.

#### I. Ueberführung des Succindialdoxims in Succintetramethylacetal.

Je 10 g Aldoxim wurden mit 200 ccm Methylalkohol, welche 6.8 g Salzsäure-Gas enthalten, 3 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die hellbraune Lösung in 2 L absoluten Aether gegossen, wodurch sich Hydroxylaminchlorhydrat und das Chlorhydrat einer organischen Base abscheiden. Das Filtrat wird mit überschüssigem Silberoxyd zur Entfernung von Salzsäure bis zur Neutralisation auf der Maschine geschüttelt, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Trocknen mit Glubersalz im Vacuum fractionirt (Ausbeute ca. 5 g). Das Oel muss absolut von Säure frei sein, da Gegenwart derselben explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen verursacht.

Die Substanz siedet unter 20 mm Druck von 65—170°, ist also ein Gemenge verschiedener Körper.

Die Hauptfraction siedet unter 20—21 mm Druck bei 82—83°, unter 7—8 mm bei 67—68° als farbloses, leicht bewegliches Liquidum von schwach acetalartigem Geruch. Nach 3—4-maligem Fractioniren besass diese Fraction bei 22.5° das spec. Gewicht 1.075. Das Oel ist sehr unbeständig, beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt es sich stürmisch unter Verkohlung. Es giebt nach dem Verseifen mit verdünnter Säure Pyrrolreaction und reducirt Fehling'sche Lösung. Die Substanz besitzt die Eigenschaften einer Base, indem sie in ätherischer Lösung durch Salzsäure als weisses, krystallinisches, an der Luft schnell verharzendes Chlorhydrat ausgefällt wird. Nach diesen Eigenschaften, besonders dem Verhalten gegenüber Alkali, schliesse ich, dass ein Imidoäther des Halbaldehydacetals der Bernsteinsäure,



vorliegt, dessen Entstehung bei dieser Reaction am plausibelsten ist.

<sup>1)</sup> Paal, diese Berichte 19, 551 [1886].

Da die Substanz nur durch Fractioniren aus Gemengen isolirt werden konnte, darf man keine besonderen Ansprüche an die Genauigkeit der analytischen Werthe stellen.

0.1633 g Sbst. (Sdp. 67—68° unter 7—8 mm Druck): 12.4 ccm N (149, 750 mm). — 0.2265 g Sbst.: 0.1685 g H<sub>2</sub>O, 0.4293 g CO<sub>2</sub>. — 0.1681 g Sbst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.1274 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 52.17, H 9.32, N 8.70.  
Gef. » 51.70, 52.32, » 8.33, 8.48, » 8.85.

Wahrscheinlich ist noch ein Körper beigemengt, der einen niedrigeren Procentgehalt an Wasserstoff enthält.

Bei der systematischen Untersuchung der höheren Fractionen zeigte es sich, dass eine solche, welche bei ca. 81—85° unter 14 mm sott, viel geringeren Stickstoffgehalt besass. Ich benutzte deshalb die Eigenschaft des oben aufgeführten Körpers, sich in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas fällen zu lassen, und schaffte alle noch in dieser Fraction befindlichen basischen Anteile durch ätherische Salzsäure heraus. Zu diesem Zwecke wurde die Fraction 75—100°, (14 mm Druck) in wenig ganz trocknem Aether gelöst, mit einer Lösung von Salzsäuregas in ebensolchem Aether in einer Kältemischung zusammengebracht. Es scheidet sich ein weisses, halbfestes Chlorhydrat ab, von welchem man am besten decantirt.

Die ätherische Flüssigkeit wird zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mit Silberoxyd geschüttelt, eingedampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Er siedet jetzt ziemlich constant von 81—85° unter 14 mm Druck.

Nach den Eigenschaften und den Analysen liegt in diesem Oele, welches angenehm acetalartig riecht, das Tetrametylacetal des Succindialdehyds vor.

Es enthält, nach dieser Methode dargestellt, noch Spuren nitrilartiger Beimengungen. Die genauen Constanten sind später angegeben.

Nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure giebt es die Pyrrolreaction, die Lösung des verseiften Productes reducirt Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte. Das Acetal wird leicht von Wasser aufgenommen und lässt sich aus der wässrigen Lösung mit Kaliumcarbonat aussalzen.

0.1605 g Sbst (Sdp. 82° unter 14 mm Druck): 0.1432 g H<sub>2</sub>O, 0.3158 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.93, H 10.11,  
Gef. » 53.66, » 10.14,

Will man aus dem Acetal den Aldehyd bereiten, so lässt man dasselbe am besten 24 Stunden mit dem 5-fachen Volum 1/10-normal Salzsäure stehen. Nachher neutralisiert man mit Kaliumcarbonat und dampft im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur ein.

Das Weitere findet sich später beim Succindialdehyd selbst angegeben.

Die wässrige Lösung des Dialdehyds scheidet, mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumcarbonat versetzt, nach einigem Stehen gelbliche Krystallkörner ab, welche den Schmelzpunkt des Ciamician-Dennstedt'schen Dioxims zeigen, und deren Zusammensetzung noch durch eine Stickstoffbestimmung controllirt wurde.

0.0985 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 20.8 ccm N (24°, 762.5 mm).

$C_4H_8N_2O_2$ . Ber. N 24.14. Gef. N 23.95.

Die Ausbeute an Succintetramethylacetal nach dieser Methode ist unbedeutend, und ich sah mich daher nach einem besseren Verfahren, dasselbe zu gewinnen, um.

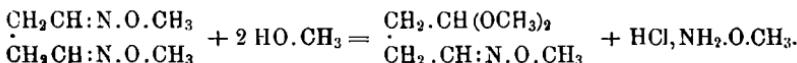
Zunächst versuchte ich, um die Nitrilbildung bei der Einwirkung der methylalkoholischen Salzsäure zu vermeiden, Substitutionsproducte des Succindialdoxims zu verwenden, welche die Wasserabspaltung ausschliessen.

Kurz sei hier das Dibenzoylsuccindialdoxim erwähnt, welches man nach der Schotten-Baumann'schen Methode erhält. Undeutliche Blättchen aus Benzol und Petroläther vom Schmp. 152°. Ausbeute mangelhaft.

0.1153 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 8.9 ccm N (14°, 748 mm).

$(CH_2.CH:N.O.CO C_6H_5)_2$ . Ber. N 8.66. Gef. N 8.98.

Besser lässt sich die Methylierung der Succindialdoxims vornehmen. Hierzu löst man dasselbe in Natriummethylat, welches genau 2 Mol.-Gew. Natrium enthält, und lässt es mit Methyljodid 1 Tag stehen. Zur Entfernung des Natriumjodids wird im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol und Aether ausgezogen. Dickes, braunes Oel, welches sich beim Destilliren im Vacuum zersetzt. Bei 24-stündigem Stehen mit Methylalkohol welcher 2 Mol.-Gew. Salzsäuregas enthält, spaltet das Dimethoxylsuccindialdoxim 1 Mol.  $\beta$ -Methylhydroxylamin nach folgender Gleichung ab:



Das Reactionsproduct, ein Halbmethoxylaminderivat des Halbsuccindimethylacetals wird in analoger Weise isolirt wie der vorhin beschriebene Imidoäther. Ein Oel, Sdp. 84—86° unter 15 mm, 180—200° unter gewöhnlichen Druck, von schwach basischem acetalartigem Geruch, welches immer etwas Succintetramethylacetal enthält. Es ist sehr beständig gegen Alkalien zum Unterschied vom isomeren Imidoäther und reducirt selbst beim Kochen nicht Fehling'sche Lösung. Es wird von ca. 6 Theilen siedendem Wasser aufgenommen. Giebt beim Verseifen Pyrrolreaction und reducirt dann Fehling'sche Lösung. Ausbeute 50 pCt.

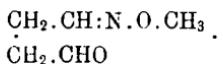
0.2260 g Sbst.: 0.5103 g  $CO_2$ , 0.2264 g  $H_2O$ .

$C_7H_{15}NO_3$ . Ber. C 52.17, H 9.32.

Gef. » 52.32, » 9.46.

Lässt man das Methoxylacetal mit 3 Volumen  $\frac{1}{10}$ -normal Salzsäure 12 Stunden stehen, so geht es in Lösung. Aus derselben kann direct durch Ausäthern ein stickstoffhaltiger Aldehyd von wenig stechendem, schwach basischem Geruch isolirt werden, welcher, mit Chlorcalcium getrocknet, bei

10 mm Druck constant bei 67° siedet, Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen reducirt, Fuchsinschweifigesäure röhrt und beim Kochen mit Essigsäure die Pyrrolreaction liefert. In Wasser ist er leicht löslich. Nach seiner Entstehung halte ich ihn für das Monomethoxylaminlderivat des Succindialdehyds:



0.1426 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.1085 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 52.1, H 7.8.

Gef. » 52.54, » 8.45.

Diese Producte sind nicht genauer untersucht worden.

## II. Darstellung des Succindialdehyds, OHC.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHO.

Je 5 g fein gepulvertes Succindialdoxim werden mit 20 ccm Wasser übergossen und in die gut gekühlte Suspension ein kräftiger Strom salpetriger Säure eingeleitet, welche man aus Arsenik und Salpetersäure entwickelt. Unter lebhaftem Schäumen geht das Oxim in Lösung; ist das Schäumen vorüber, welcher Punkt nach ca. 5 Minuten eintritt, so neutralisiert man die braune Flüssigkeit mit gefälltem Calciumcarbonat und filtrirt. Man hat so eine wässrige Lösung des freien Aldehyds, die etwas Calcium-Nitrit und -Nitrat enthält. Es ist nicht leicht, aus derselben den Aldehyd zu isoliren, da er sehr flüchtig mit Wasser dampfen ist und sich mit den gewöhnlichen Mitteln nicht aussalzen lässt. Ich habe nun die Flüssigkeit im Vacuum im Kohlensäurestrom bei möglichst niederer Temperatur zur Syrupsconsistenz eingedampft; hierbei wird ein wässriger Vorlauf erhalten, der etwas Aldehyd enthält. Dann wird die Vorlage gewechselt und im Vacuum aus dem Oelbade destillirt, bis die Temperatur desselben 120° anzeigt. Höher darf man nicht erhitzen, weil der Rückstand manchmal explosionsartig verpufft. Bei der Destillation geht zunächst ein Hydrat, später der freie Aldehyd über, der gewöhnlich nicht in die Vorlage gelangt, sondern schon im Rohr des Fractionsskolbens zu einer weissen glasigen Masse erstarrt.

Man gewinnt also dreierlei Destillate. Das Destillat I ist eine verdünnte Lösung des Aldehyds; sie enthält etwa 1—1.5 g des Aldehyds in 15 ccm Wasser; man kann damit Derivate bereiten.

Das Destillat II besteht aus einer concentrirten wässrigen Lösung, aus welcher man durch nochmaliges vorsichtiges Fractioniren den Dialdehyd isoliren kann (etwa 1 g). Destillat III, die im Rohr des Fractionsskolben erstarrnde weisse glasige Masse (0.5 g), ist schon reiner Aldehyd. Zur Erreichung einer leidlichen Ausbeute ist schnelles Arbeiten erforderlich. Der Succinaldehyd existiert in zwei Modificationen, einer in Wasser leicht löslichen, wahrscheinlich einem Hydrat, und einer in Wasser schwerlöslichen, der wasserfreien Form. Die erstere

ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, sie verliert aber durch wiederholtes vorsichtiges Destilliren bei niederer Temperatur und niedrerem Druck (ca. 30° und 10 mm Druck) das Wasser und wird dann schwerer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Das Hydrat siedet bei ungefähr 55° unter 12 mm Druck, ist ein farbloses dickflüssiges Liquidum und scheint nach den Analysen ein Monohydrat zu sein. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck bräunt es sich stark. Das wasserfreie Product ist eine harte glasige Masse, welche bei 25° zähflüssig, bei 70° leicht beweglich ist und unter 11 mm Druck bei 65—66° als farbloser, dicker, schnell wieder erstarrender Syrup, ohne Rückstand zu hinterlassen, übergeht. Gefters habe ich auch die Beobachtung gemacht, dass sich in dem Syrup kleine Knöpfe von Krystallen bilden, doch gelang es nicht, die ganze Masse in diese Form umzuwandeln. Der Aldehyd ist auch bei gewöhnlichen Druck unzersetzt flüchtig, und zwar siedet er gegen 160—170°. Das spec. Gewicht beträgt bei 19° 1.23. Nach kurzem Stehen an der Luft wird er gelblich und schmierig. Er ist in Wasser, Aether, Benzol schwer löslich; von Alkohol wird er beim Erwärmen leicht aufgenommen. Er reducirt alkalische Fehling'sche Lösung in der Kälte stark, Fuchsinschweifigsäure, welche Acetaldehyd roth färbt, oxydirt er zu einer intensiv blauen Flüssigkeit. Der Geruch des festen Aldehyds ist stechend, stärker als der des Acetaldehyds, der Geruch des geschmolzenen Präparates erinnert an den des Formaldehyds und des Oenanthols. Die Dämpfe wirken ätzend auf die Haut und erzeugen, namentlich im Gesicht, schmerzhafte Blasen. In dem von mir beschriebenen Product liegt nach meinem Dafürhalten die monomolekulare Form vor, wie man aus dem niedrigen Siedepunkt und dem starken Geruch schliessen kann. Auch liefert der feste Aldehyd das monomolekulare Oxim und das Phenylhydrazon, Schmp. 125°, von Ciamician<sup>1)</sup>). Jedenfalls ist die Annahme ausgeschlossen, dass er eine Aldol- oder Paraldehyd-ähnliche Constitution besitzt.

Wahrscheinlich wird die Kenntniss der Eigenschaften des Butandials die Anschauungen über die Molekulargrösse des Glyoxals modifiziren. Auch dieses ist jedenfalls chemisch monomolekular und nicht, wie in manchen Lehrbüchern vertreten wird, polymolekular.

I. 0.1457 g Sbst. (Sdp. unter 64° unter 14 mm Druck): 0.2964 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2082 g Sbst. (Sdp. 65—66° unter 11 mm Druck): 0.4241 g CO<sub>2</sub>, 0.1332 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.81, H 6.98.  
Gef. » 55.48, 55.56, » 7.34, 7.11.

<sup>1)</sup> Ciamician, Zanetti, diese Berichte, 23, 1784 [1890].

Nach diesen Analysen glaube ich, dass der Siedepunkt bei 65 – 66° unter 11 mm Druck liegt; sehr geringe Mengen Wasser erniedrigen denselben erheblich.

Gegen verdünnte Säuren ist der Dialdehyd in der Kälte beständig, mit concentrirten färbt er sich rasch braun, mit concentrirter Schwefelsäure roth, unter Verharzung. Gegen Alkalien ist er sehr empfindlich; so verträgt er schon nicht Erwärmung mit Natriumbicarbonatlösung, indem er dabei in gelbe amorphe Substanzen übergeht und seine Reduktionskraft verschwindet. Dasselbe wird schneller durch Kaliumcarbonat bewirkt. Mit concentrirter wässriger Kalilauge zerstetzt er sich explosionsartig und bildet eine dunkelbraune Lösung, aus welcher verdünnte Schwefelsäure eine braune amorphe Säure ausfällt. Die Ueberführung des Succindialdehyds in Bernsteinsäure wurde schon von Ciamician und Dennstedt vorgenommen, indem sie das Aldoxim mit Kalilauge kochten.

Siedet man eine wässrige Lösung des Aldehyds und führt in die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn ein, so wird der selbe intensiv grün gefärbt. Es bildet sich also Furan. Glatter geht dieser Vorgang beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180°. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätheralkoholische Lösung erhält man eine krystallinische Abscheidung, wahrscheinlich von einem Ammoniakadditionsproduct, welches beim Stehen in Pyrrol übergeht. Beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure entsteht sogleich Pyrrol. Wird der Aldehyd mit der doppelten Menge Phosphortrisulfid erhitzt, so bildet sich Thiophen; das in einer Kältemischung aufgesangene Destillat wird zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche mit Isatinschwefelsäure die bekannte blaue Farben-reaction anzeigt.

**Succintetramethylacetal,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ .**

Der wasserfreie Dialdehyd lässt sich nach der Claisen'schen Methode mit 2 Mol.-Gew. salzaurem Formimidooäther glatt acetalisiren. Wegen der Flüchtigkeit des Productes mit Aether- und Alkohol-Dämpfen gelingt es aber nicht, eine quantitative Ausbeute zu erzielen. Der Siedepunkt liegt unter 12–13 mm bei 87–89°, unter 772 mm bei 201–202°; das spec. Gewicht beträgt bei 19° 0.9897.

0.2342 g Sbst.: 0.4600 g  $\text{CO}_2$ , 0.2143 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 53.93, H 10.11.

Gef. » 53.57, » 10.17.

Die übrigen Eigenschaften sind vorhin beschrieben worden.

**Die Disulfitverbindung,  $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} < \text{OH} \text{---} \text{SO}_3\text{Na})_2$ , entsteht sehr leicht durch Eintropfen des geschmolzenen Aldehyds in Bisulfatlauge und scheidet sich sofort beim Durchschütteln in feinen Nadeln ab. Dieselben lassen sich aus 60-prozentigem Alkohol umkristallisiren.**

0.2419 g Sbst.: 0.1143 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. Na 15.65. Gef. Na 15.31.

Das Diphenylhydrazon, welches Ciamician und Zanetti<sup>1)</sup> schon früher durch Kochen von Succindialdoxim mit Wasser und Phenylhydrazin erhalten haben, entsteht leicht beim Zusammenbringen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung aus beiden Modificationen des Dialdehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich zuerst meist ölig ab, erstarrt aber in kurzer Zeit und bildet nach dem Umkristallisiren aus Alkohol schöne Blättchen vom Schmp. 125°. Das Diphenylhydrazon eignet sich am besten zum Nachweis des Dialdehyds, da es noch aus sehr verdünnten Lösungen ausfällt.

Auch *p*-Bromphenylhydrazin verbindet sich sofort in essigsaurer Lösung mit dem Dialdehyd. Indessen bilden sich je nach den Bedingungen mehrere Körper.

Ein Monobromphenylhydrazon,



entsteht in sehr verdünnter Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Aldehyd; es bildet, aus Alkohol umkristallisiert, grünliche Blätter vom Schmp. 135—136°.

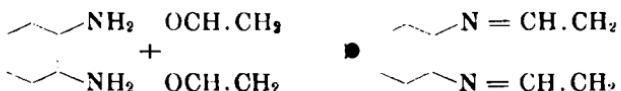
0.1512 g Sbst.: 0.1105 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.37. Gef. Br. 31.10.

Das Dibromdiphenylhydrazon entsteht analog bei Gegenwart von überschüssigem Bromphenylhydrazin. Es bildet gelbe Quadrate, welche von Alkohol schwer aufgenommen werden, vom Schmp. 140—145°.

Es ist sehr zersetztlich und nicht in ganz reinem Zustande isolirt worden.

Das Glyoxal condensirt sich mit *o*-Phenyldiamin nach Hinsberg<sup>1)</sup> zum Chinoxalin; analog sollte der Bernsteinaldehyd ein cyclisches Product mit 8-gliedrigem ringförmigem Complex liefern.



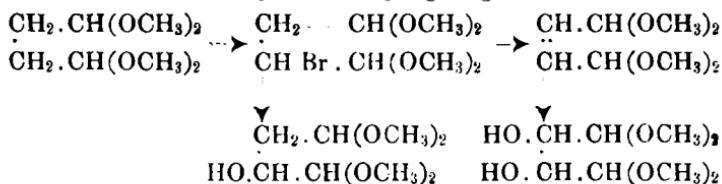
Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Aldehyd und salzsäurem *o*-Phenyldiamin in wässriger Lösung tritt auch eine Condensation ein. Auf Zusatz von Kaliumacetat wird ein gelbes, körniges Pulver abgeschieden, welches, durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wiederholt umkristallisiert, undeutlich bei 175—177° schmilzt.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Die Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, wird von Säuren leicht aufgenommen und durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden.

Nach den Analysen scheint ein Körper  $C_{17}H_{10}N_2$  vorzuliegen, doch sind die Versuche über die Molekulargrösse desselben noch nicht abgeschlossen.

Zum Schluss möchte ich darauf hinweisen, dass man mit Hülfe des Succindialdehydtetracetales wahrscheinlich eine Reihe von anderen Dialdehyden gewinnen kann. Besonders scheinen mir die Dialdehyde der Aepfel-, Fumar- und Wein-Säure der Bearbeitung werth. Dieselben wird man durch Bromiren des Acetales, Abspaltung von Bromwasserstoff und Oxydation mit Permanganat erhalten, ähnlich wie es Wohl<sup>1)</sup> beim Glycerinaldehyd gezeigt hat:



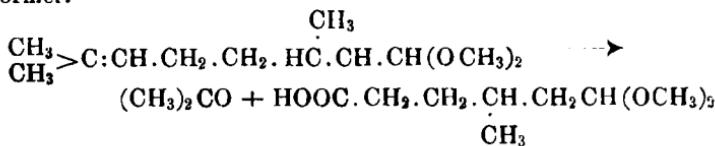
Es ist mir eine besondere Freude, Hrn. Dr. Friedrich Kaiser für seine vorzügliche Hülfe bei dieser Arbeit zu danken.

227. C. Harries und O. Schauwecker: Ueber den Halb-aldehyd der  $\beta$ -Methyladipinsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Mai 1901.)

Vor kurzem hat der Eine von uns das Citronellaldimethylacetal beschrieben<sup>2).</sup> Da das Citronellal bei der Oxydation mit Permanaganat nach Semmler in Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure zerfällt, wird das Acetal desselben bei der gleichen Behandlung in Aceton und das Acetal einer Aldehydosäure, den Halbaldehyd der  $\beta$ -Methyladipinsäure, umgewandelt. Der Vorgang stellt sich folgendermaassen dar, bei Zugrundelegung der Semmler-Tiemann'schen Citronellal-Formel:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 237, 327 [1887].

<sup>2)</sup> C. Harries, diese Berichte 33, 857 [1900].