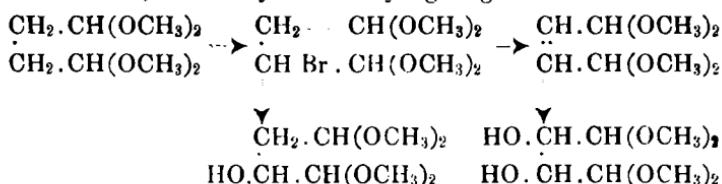


Die Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, wird von Säuren leicht aufgenommen und durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden.

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 Succindialdehydtetracetals 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 Wohl¹⁾ beim Glycerinaldehyd gezeigt hat:



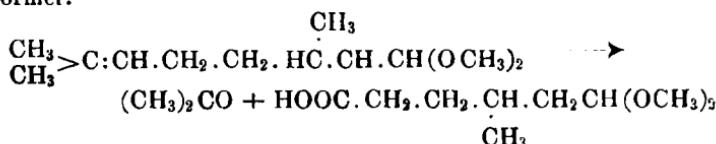
Es ist mir eine besondere Freude, Hrn. Dr. Friedrich Kaiser für seine vorzügliche Hülfe bei dieser Arbeit zu danken.

227. C. Harries und O. Schauwecker: Ueber den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Mai 1901.)

Vor kurzem hat der Eine von uns das Citronellaldimethylacetal beschrieben²⁾. Da das Citronellal bei der Oxydation mit Permanganat nach Semmler in Aceton und β -Methyladipinsäure zerfällt, wird das Acetal desselben bei der gleichen Behandlung in Aceton und das Acetal einer Aldehydosäure, den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure, umgewandelt. Der Vorgang stellt sich folgendermaassen dar, bei Zugrundelegung der Semmler-Tiemann'schen Citronellal-Formel:



¹⁾ Ann. d. Chem. 237, 327 [1887].

²⁾ C. Harries, diese Berichte 33, 857 [1900].

Aus dem Acetal lässt sich leicht der freie Aldehyd:



bereiten. Da die β -Methyladipinsäure optisch aktiv ist, drehen die hier beschriebenen Körper ebenfalls die Ebene des polarisierten Lichtes.

Dieser Aldehyd dürfte, da er aus einem verhältnismässig billigen Ausgangsmaterial, dem Citronellal, mühelos in guter Ausbeute gewonnen werden kann, jetzt zu den leichtest zugänglichen Repräsentanten der in der Fettreihe nur in wenigen Vertretern untersuchten Gruppe der Aldehydosäuren gehören. Schon lange bekannt ist die Glyoxylsäure. Kürzlich hat Perkin jr. den Halbaldehyd der Bernsteinsäure¹⁾ durch Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonester dargestellt; dieselbe Verbindung lässt sich auch durch Oxydation des Lävulinaldehydacetals²⁾ gewinnen.

Wohl und Emmerich³⁾ haben Acrolein-Acetal in den Halbaldehyd der Malonsäure übergeführt. Nach neueren Untersuchungen gehört auch die Mucobromsäure⁴⁾ in diese Körperlasse.

Experimenteller Theil.

Oxydation von Citronellaldimethylacetal mit wässriger Kaliumpermanganatlösung.

Dimethylacetal der 3-Methylhexanal(1)-Säure⁽⁶⁾,
 $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$.

In je 10 g Acetal werden unter gutem Umrühren mit einer Turbine 20 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser tropfenweise gegeben. Nach etwa 4–5 Stunden ist die Oxydation beendet. Die vom Braunstein abgesaugte Lauge wird durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert und im Vacuum bei 40–50° möglichst eingedampft. Der Rückstand wird erst zur Entfernung nicht säureartiger Bestandtheile ausgeäthert (I), dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum schnell 5–6 Mal ausgeäthert (II). Nach dem Abdunsten des Aethers (II) hinterbleiben etwa 6 g des Rohproductes des Säurehalbacetals. Der Hauptantheil siedet bei 149–152° unter 7–8 mm Druck und ist nach zweimaligem Fractioniren ziemlich rein zu erhalten. Die Säure ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche

¹⁾ Perkin, Sprankling, Journ. Chem. Soc. **75**, 11–19 [1899].

²⁾ Diese Berichte **33**, 2760 [1900]

³⁾ Diese Berichte **31**, 42 [1898].

⁴⁾ Hill, Stevens, diese Berichte **17**, Ref. 487 [1884]; Hill, Unslap, Amer. chem. Journ. **19**, 627 [1897]; Anschütz, Ann. d. Chem. **239**, 177 [1887]; Simonis, diese Berichte **32**, 2084 [1899]; **34**, 509 [1901]; Bistrzycki und Simonis, diese Berichte **32**, 534 [1899]; Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 1010 [1901].

sich beim Stehen dunkelroth färbt; sie reagirt sauer auf Lakmus und röhrt Fuchsinschwefligesäure nach kurzer Zeit, wie dies alle Acetale thun. Der Geruch ist schwach säureartig. Das Oel ist in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht löslich. Die Salze sind, so weit wir sie untersucht haben, wenig charakteristisch und sehr löslich. Das spec. Gewicht beträgt bei 10° 1.1356 g.

0.2800 g Sbst. (Sdp. 149—152 $^{\circ}$, 7—8 mm): 0.5819 g CO₂, 0.2340 g H₂O.

C₉H₁₈O₄. Ber. C 56.84, H 9.47.

Gef. » 56.68, » 9.29.

3-Methylhexanal(1)-Säure-(6),
HOOC.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.CHO.

Bei längerem Aufbewahren geht das Säureacetal in den freien Säurealdehyd, anscheinend unter intramolekularer Verseifung, über. Man kann dieselbe beschleunigen, wenn man eine wässrige Lösung des Acetals mit einem Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen lässt. Aus dieser Lösung scheidet Calciumchlorid ein Oel von aldehydischen Eigenschaften ab, welches mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt wurde; es siedet bei 153—155 $^{\circ}$ unter 12 mm Druck und stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, dickes Liquidum von angenehmem Geruch dar, welches, wie das Acetal, von Wasser, Alkohol und Aether leicht aufgenommen wird. Der Aldehyd röhrt sofort Fuchsinschwefligesäure und reducirt Febling'sche Lösung bei längerem Kochen. Beim Stehen an der Luft oxydirt er sich zu β -Methyladipinsäure vom Schmp. 85 $^{\circ}$. Das spec. Gew. beträgt bei 10° 1.0959.

0.2616 g Sbst. (Sdp. 153—155, 12 mm): 0.5576 g CO₂. — 0.1947 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.1504 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.23, H 8.33.

Gef. » 58.13, 58.66, » 8.58.

Die 3-Methylhexanalsäure zeigt sowohl den aldehydischen, wie den Säure-Charakter gut ausgesprochen; wir bereiteten, um dies festzustellen, ein Silbersalz und ein Semicarbazone.

Das Silbersalz des Säurealdehyds entsteht, wenn man denselben in wässrig-methylalkoholischer Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und dann mit Silbernitrat fällt. Es ist ein mikrokristallinisches, weisses Pulver, welches sich bald gelblich färbt. Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak tritt sofort Reduction unter Spiegelbildung ein.

0.3796 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2161 g AgCl. — 0.2851 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₇H₁₁O₃Ag. Ber. C 32.46, H 4.38, Ag 43.02.

Gef. » 33.02, » 4.25, » 42.85.

HOOC.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.CH

Das Semicarbazone,
NH₂.CO.NH.N⁺, entsteht nach der Baeyer-Thiele'schen Methode durch Vermengen

des Säurealdehyds in wässriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat. Die Abscheidung des Semicarbazons erfolgt momentan. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bildet es weisse Blättchen, die den Schmp. 156—157° zeigen.

0.1853 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3227 g CO₂, 0.1254 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 26.2 ccm N (12°, 756 mm).

C₇H₁₅O₃N₃. Ber. C 47.86, H 7.46, N 20.89.

Gef. » 47.49, » 7.52, » 20.42.

Als Nebenprodukt bei der Oxydation des Citronellacetals entsteht ein Glykol, C₁₀H₁₇(OH)₂(OCH₃)₂ (Aether I), welches unter veränderten Arbeitsbedingungen das Hauptproduct wird. Ueber die Constitution dieses Letzteren werden wir in Kürze berichten.

Der Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure sollte zu mannichfachen Condensationen und Ringschliessungen befähigt sein; wir gedenken, nach dieser Richtung hin das Studium der Verbindung fortzusetzen.

228. L. Balbiano: Ueber ein neues Glykocollanhydrid.

(Eingegangen am 4. Mai 1901.)

Die Analyse der neuen Substanz, die ich durch Erhitzen von Glykocoll mit Glycerin im geschlossenen Rohr auf 150—170° erhalten und mit Dr. Trasciatti zusammen beschrieben habe¹⁾, hatte mich veranlasst, derselben die Bruttoformel C₂₂H₃₄N₁₀O₁₃ zu erteilen. Ich nahm an, dass der Körper bei hydrolytischer Spaltung einerseits Glykocoll liefern würde, das durch das Kupferdoppelsalz CuCl₂(C₂H₄NO)₂Cu, 2 H₂O charakterisiert worden ist, und andererseits Glykolsäure, deren Entstehung ich nur vermutete. Ich habe jetzt das Studium dieser Substanz wieder aufgenommen und suchte zunächst zu zeigen, dass diese Säure sich wirklich bei der Hydrolyse bildet. Ich habe verschiedene Wege eingeschlagen, um kleine Quantitäten von Glykolsäure in grösseren Mengen von Glykocoll nachzuweisen, und das Verfahren, das mir die besten Resultate gab, war Folgendes:

5 g Glykocoll und 0.5 g Glykolsäure werden in wenig überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Dampftrockenschränke bis zur völligen Entfernung des Chlorwasserstoffs getrocknet. Das trockne Gemisch nimmt man in 5—10 ccm absolutem Alkohol und 80—100 ccm trockenem Aether auf; die alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt dann nach dem Filtrieren und Eindampfen als Rückstand die Glykol-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2823 [1900].