

**347. Erik Rosenlew: Zur Darstellung der Adipinsäure.**

(Eingegangen am 16. Juni 1906.)

In diesen »Berichten« Heft 7 d. J., S. 1595, hat C. Mannich über die Oxydation des Essigsäureesters vom Cyclohexanon vermittelt Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung berichtet. Als Product derselben erhielt er Adipinsäure. Bei einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über einige Derivate der Adipinsäure<sup>1)</sup> habe ich mehrmals grössere Mengen dieser Säure durch Oxydation des Cyclohexanons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dargestellt, und da diese Methode wohl zur Zeit die vortheilhafteste sein dürfte, mag das Verfahren hier etwas näher beschrieben werden:

20 g Cyclohexanon (Bezugsquelle: les Etablissements Poulenc Frères, Paris), 250 ccm Wasser und etwa 40 g Soda werden in einen Kolben von 3 L Inhalt gebracht und eine Lösung von 64.4 g Kaliumpermanganat in 2 L Wasser unter Rühren mit der Turbine langsam zugetropft. Während der Reaction wird der Kolben in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt. Nach erfolgter Entfärbung wird von abgeschiedenem Braunstein abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingedampft und die Adipinsäure mittelst der nöthigen Menge concentrirter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltene Adipinsäure ist vollkommen weiss und zeigt den richtigen Schmelzpunkt. Ausbeute 70–75 pCt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

**348. A. Eibner: Ueber die Gabriel'sche Umlagerung von Phtalidderivaten in Indandione.**

(Mittheil. aus dem organ.-chem. Laborat. der kgl. techn. Hochschule München.)

(Eingegangen am 9. Juni 1906.)

Nach Nathanson<sup>2)</sup> verwandelt man Benzalphtalid am besten in Phenylindandion bei Anwendung von absolutem Alkohol, während solcher von 96 pCt. nur den vierten Theil an Indandionderivat liefert. Die Mutterlauge enthält die von Gabriel und Michael<sup>3)</sup> durch Aufspaltung von Benzalphtalid mit wässrigen Alkalien erhaltene Desoxybenzoïl-*o*-carbonsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Man könnte nun annehmen, dass bei Umlagerung von Phtaliden in Indandione mittels

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2090 [1904].<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2574 [1893].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1019 [1878].

Alkoholat die Alkalisalze dieser Säuren die Zwischenproducte bilden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie ich fand, wandelt sich Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure mit Alkoholat weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen in  $\beta$ -Phenylindandion um. Analog verhält sich Chinolylacetophenon-*o*-carbonsäure gegen Alkoholat. Man erhält weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen Chinophtalonnatrium. Erhitzt man dagegen die Säure zuerst mit absolutem Alkohol und etwas concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure und setzt dann überschüssiges Alkoholat zu, so entsteht fast momentan rothes Chinophtalonnatrium. Diese Reaction ist analog jener, wonach Nathanson (loc. cit.) durch Verseifen des Methylesters der Desoxybenzoïn-*o* carbonsäure mit alkoholischem Kalium Phenylindandion erhielt. Es erübrigte, diese Umwandlungsreaction am Ester der Chinolylacetophenoncarbonsäure, hergestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol, zu studiren. Der Ester bildet aus Petroläther hellgelbe Nadeln vom Schmp. 250°.

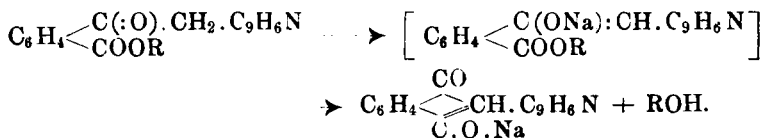
0.2404 g Sbst.: 0.6625 g CO<sub>2</sub>, 0.1160 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 75.24, H 5.33.

Gef. » 75.17, » 5.40.

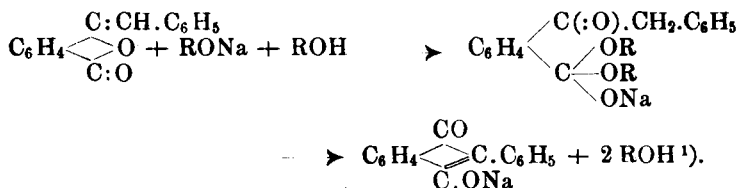
Bei kurzem Erwärmen der alkoholischen Lösung des Esters mit Alkoholat schied sich eine sehr reichliche Menge Chinophtalonnatrium ab.

0.3230 g Ester lieferten 0.1736 g Chinophtalon, Schmp. 240°, = 85.58 pCt. Die Umwandlung erfolgt also beinahe quantitativ. Es dürfte hierbei der Ester aus der Ketoform zunächst in die Enolform übergehen und dann unter Abspaltung von Alkohol Ringschliessung eintreten:



Dass andererseits bei Umwandlung von *asym.* Chinophtalon in Chinophtalonnatrium mittels Alkoholat intermediäre Ringöffnung und Esterbildung angenommen werden darf, erhellt aus den Erscheinungen bei subtiler Ausführung dieser Reaction. Versetzt man mit Alkohol angeriebenes *asym.* Chinophtalon mit Natriumalkoholatlösung von geeigneter Concentration unter Vermeidung der Erwärmung, so löst es sich zunächst langsam mit goldgelber Farbe klar auf. Nach einiger Zeit, rasch bei schwachem Erwärmen, färbt sie sich rothgelb und kurz darauf scheidet sich das rothe Chinophtalonnatrium ab. Die hier ausgedrückte Zwischenphase der Reaction besteht wahrscheinlich in der Bildung des erwähnten Esters bzw. seiner Natriumverbindung.

Nach gefälliger Privatmittheilung fasst Hr. Prof. Gabriel die Umwandlung von Phtaliden in Indandione in Anlehnung an die Claisen'sche Theorie der Bildung des Acetessigesters in folgender Weise auf:



Obige Beobachtung steht in voller Uebereinstimmung mit der Gabriel'schen Auffassung dieser Reaction und zeigt neuerdings den nahen Zusammenhang des *asymm.* und *symm.* Chinophtalons mit Benzalphtalid und  $\beta$ -Phenylindandion.

Hrn. Dipl.-Ing. M. Löbering sage ich für seine erspriessliche Mitwirkung besten Dank.

### 349. K. A. Hofmann und H. Arnoldi:

**Zerfall von Hydroxylamin in Gegenwart von Ferro-Cyanwasserstoff; Bildung von krystallisirtem Eisencyan-Violett und Nitroprussidsalz.**

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1906.)

Im Anschluss an unsere früheren Arbeiten<sup>2)</sup> über explosive Quecksilbersalze suchten wir nach einem Uebergang von der Blausäure zu dem Oxim des Kohlenoxydes, d. h. zur Knallsäure oder der Fulminursäure, und liessen zu diesem Zweck Hydroxylamin unter mannichfaltigen Bedingungen auf Cyanide einwirken. Hierbei machte sich als Hinderniss die Fähigkeit des Hydroxylamins geltend, unter Selbst-Reduction und -Oxydation in Ammoniak, Stickstoff und Stickoxyde<sup>3)</sup> überzugehen. In einem Falle gab Hydroxylamin die charakteristische Reaction der salpetrigen Säure, Ferrocyanwasserstoff in Nitroprussidsäure zu verwandeln. Kocht man nämlich gleiche Gewichtsmengen von Ferrocyankalium und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lö-

<sup>1)</sup> Vergl. auch J. Fels, Inaug.-Dissert., Berlin 1903, S. 13.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1999 [1905].

<sup>3)</sup> Auch Tanatar, Zeitschr. für phys. Chem. 40, 475.