

Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ bewirkte Synthese des Morins entkräftet wurden. In Zukunft sind wir durch die vollkommene Methylierung und Zersetzung in der Lage, Flavonolderivate auch auf analytischem Wege sicher und eindeutig zu charakterisieren.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

19. C. Harries und Ernst Alefeld: Über den Halbaldehyd der Bernsteinsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1908.)

Schon vor längerer Zeit gelegentlich einer Untersuchung über den Lävulininaldehyd²⁾ hat der eine von uns versucht, den Halbaldehyd der Bernsteinsäure durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf das Acetal $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ zu erhalten. Indessen waren die Ausbeuten an diesem Acetal so mangelhaft, daß die Aldehydosäure selbst nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Dann haben W. H. Perkin jun. und Sprankling³⁾ ein Jahr später diese Aldehydosäure durch Synthese aus Bromacetal und Natriummalonester gewonnen. Sie beschreiben sie als ein dickes, dunkelgelbes Öl, welches sehr leicht durch Autoxydation in Bernsteinsäure, durch Reduktion in Butyrolacton übergeht, Fehlingsche Lösung reduziert und, mit Phenylhydrazin erhitzt, ein Phenylhydrazid-phenylhydrazon vom Schmp. 192° liefert. Destilliert wurde das Produkt nicht.

Im Jahre 1904 ist eine von W. Lossen inaugurierte Dissertation des Hrn. von Ungern-Sternberg⁴⁾ erschienen, in welcher die Bereitung der β -Aldehydopropionsäure aus Aconsäure beschrieben wird. Die Säure ist erst ölig, erstarrt aber bald zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 147° , welche fast unzersetzt bei $234\text{--}236^\circ$ unter gewöhnlichem Druck siedet. Ihr Verhalten im Vakuum ist nicht beschrieben worden. Das Hauptmerkmal der festen Verbindung ist ihre Beständigkeit gegenüber oxydierenden Agenzien, sie wird selbst durch Permanganat nur schwer verändert. Da sich nun diese Säure durch

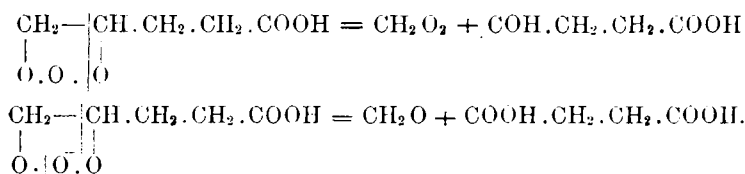
¹⁾ Diese Berichte **39**, 625 [1906].

²⁾ Harries, diese Berichte **31**, 42 [1898].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 11—19 [1899].

⁴⁾ Inauguraldiss., Königsberg 1904.

ihre Eigenschaften zweifellos als Aldehydosäure charakterisieren ließ, z. B. ein Phenylhydrazid-phenylhydrazon vom Schmp. 182° bildet, so kommt der Verfasser zum Schluß, daß die Angabe Perkins über die leichte Oxydierbarkeit des Halbaldehyds der Bernsteinsäure auf einem Irrtum beruhen, oder verschiedene Säuren vorliegen müßten. Wir sind nun zur Darstellung des Halbaldehyds der Bernsteinsäure von der Allyl-essigsäure ausgegangen, haben sie in das Ozonid übergeführt und das letztere mit Wasser gespalten. Hierbei entstehen, neben Formaldehyd bezw. Formaldehydperoxyd und Ameisensäure, Bernsteinsäure und der Halbaldehyd der Bernsteinsäure. Der Vorgang läßt sich kurz folgendermaßen formulieren:



Wir erhielten die Aldehydosäure als ein farbloses, im Vakuum unzersetzt siedendes Öl, welches ebenso, wie Perkin jun. es beschreibt, leicht oxydabel ist und dabei in Bernsteinsäure übergeht. Nach der optischen Untersuchung liegt die wahre Aldehydosäure vor.

Das Phenylhydrazon-hydrazid zeigt den gleichen Schmelzpunkt, wie ihn Perkin jun. für seine Säure angegeben hat. Es ist also kein Zweifel, daß Perkin jun.'s Beobachtungen richtig sind. Nun stellte sich aber heraus, daß unsere Säure, welche frisch destilliert einen charakteristischen Geruch besitzt, nach einigen Tagen geruchlos wird und dann zu einer weißen Krystallmasse erstarrt, die bei 147° schmilzt. Diese krystallisierte Säure besitzt mit Ausnahme der Löslichkeit alle Eigenschaften des flüssigen Aldehyds, nur ist sie gegen den Sauerstoff der Luft beständiger. Danach würden die Angaben von Ungern-Sternbergs nur auf die feste Säure zu beziehen sein. Wir vermuteten alsbald, daß es sich bei diesen beiden Modifikationen um eine Polymerie, ähnlich wie sie Wohl¹⁾ jüngst bei dem Milchsäurealdehyd beschrieben hat, handeln würde. Da von Ungern-Sternberg Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausgeführt hat, so unterzog sich Hr. Dr. Himmelmann der Mühe, diese Bestimmungen nachzuholen, und er konnte bestätigen, daß die feste Säure das zweifache Molekül besitzt, während unsere Versuche für die ölige Säure das einfache Molekül ergeben.

¹⁾ Wohl, Lange, diese Berichte 41, 3608 [1908].

Experimenteller Teil.

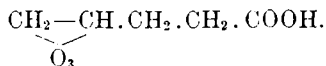
Allyl-essigsäure-ozonid. Die Allylessigsäure bildet allem Anschein nach wie die Ölsäure zweierlei Ozonide, ein normales und ein Perozonid. Das letztere ist aber sehr unbeständig, indem es nach der Isolierung ständig Gasblasen entwickelt und dabei in das normale Ozonid übergeht. Nachdem wir vergebliche Mühe auf die Bereitung des Perozonids verwendet hatten, ozonisierten wir die Lösung der Allylessigsäure in der vierfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung nur gerade solange, als bis eine Probe dieser Lösung Brom nicht mehr entfärbte. Hierzu war pro Gramm Substanz ca. eine Stunde Einleiten von 10-proz. Ozon nötig. Das Ozonid scheidet sich auf dem Tetrachlorkohlenstoff als zäher, wasserklarer Sirup ab, der bei Zimmertemperatur dünnflüssiger wird. Gleichzeitig wird regelmäßig die Bildung eines weißen Beschlages an den Wandungen des Gefäßes beobachtet, der als Trioxymethylen identifiziert werden konnte. Die Einwirkung des Ozons auf die Allylessigsäure ist also von einer Zersetzung begleitet, und man konnte damit rechnen, daß das rohe Ozonid ebenfalls Zersetzungsprodukte gelöst enthielt. Der Sirup kann vom Tetrachlorkohlenstoff durch Abheben getrennt werden, zur Reinigung wird er in Essigester gelöst, mit Hexan gefällt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Ozonid bildet dann einen farblosen, noch nach Allylessigsäure riechenden Sirup, der von Essigester, Eisessig, Alkohol, Aceton leicht, von Petroläther, Äther, Benzol, Hexan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff schwer aufgenommen wird. Die Ausbeute an dem Rohozonid beträgt ca. 83—84.5 %. Mit Wasser reagiert das Ozonid bei gewöhnlicher Temperatur träge, beim Erwärmen schneller, die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Flüssigkeit stark und liefert die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Das Ozonid treibt Kohlensäure aus, denn es löst sich in Natriumbicarbonat vollständig auf, wobei wahrscheinlich Spaltung eintritt. Bei der Kontrolle der Reinheit des Ozonids durch die Elementaranalyse stießen wir auf Schwierigkeiten. Je sorgfältiger man die Reinigung ausführte, desto mehr unterschieden sich die gefundenen Werte von den berechneten. Es spaltet sich ständig Formaldehyd beim längeren Aufbewahren im Exsiccator ab. Wir haben die besten Zahlen gefunden, als wir das Ozonid nur einmal mit Essigester, Petroläther umgefällt und darauf ca. 12 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet hatten.

0.1294 g Sbst.: 0.1976 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. Ber. C 40.54, H 5.40.

Gef. » 41.65, » 5.98.

Nach diesen Resultaten liegt das normale Ozonid vor:



Die Bestimmung des spez. Gew. der Substanz war wegen ihrer Dickflüssigkeit mit Schwierigkeiten verknüpft, die Zahlen sind deshalb nicht exakt.

$$\text{I. } d_{210}^{210} 1.289. \quad \text{II. } d_{200}^{220} 1.297.$$

$$n_d^{210} 1.46552. \quad n_d^{220} 1.47359.$$

Ber. Mol.-Refr. 29.28 (für 3 Äther-Sauerstoff im angelagerten Ozon),
gef. I. 31.76, II. 32.08. Wir geben diese Zahlen nur mit aller Vorsicht an
und zögern vorläufig, daraus Schlußfolgerungen für die Konstitution des
Ozonids zu ziehen.

Zersetzung des Ozonids mit Wasser.

10 g Ozonid werden mit 40 g Wasser auf dem Wasserbad am Rückflußkühler ca. $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, wobei es sich klar unter Formaldehyd-Entwicklung auflöst. Die Reaktionsflüssigkeit wird im Vakuum vom Wasser befreit (Fraktion I), der Rückstand erstarrt zu einer weißen Krystallmasse. Destilliert man nun weiter, so geht bei 135—145° unter 14 mm Druck (Fraktion II) ein Öl über, welches in der Vorlage teilweise erstarrt. Später übergehende Anteile (Fraktion III) erstarren sofort, der Rückstand wird beim Erhitzen über 180—190° braun. Diese Destillationen haben sich als sehr gefährlich erwiesen, da äußerst heftige Explosionen während des Erhitzens auf ca. 100° eintraten. Wahrscheinlich sind diese dem Formaldehydperoxyd zuzuschreiben. Wir teilten daher später die Reaktionsflüssigkeit von 10 g Ozonid immer in 2 Teile, weil dann die Gefahr des Explodierens herabgesetzt wurde. Die weitere Untersuchung der Spaltungsprodukte ergab Folgendes.

Mit dem Wasser (Fraktion I) geht Formaldehyd, Ameisensäure und etwas Halbaldehyd der Bernsteinsäure über. Ersterer ließ sich leicht durch sein Nitrophenylhydrazon (Schmp. 178°, statt 180°) nachweisen. Die Ameisensäure wurde durch ihr Reduktionsvermögen für Sublimat zu Kalomel bestimmt. Die Fraktion II, Sdp. 135—145°, wurde nochmals fraktioniert und so ein Öl vom Sdp. 134—136° unter 14 mm Druck erhalten. Dieses ist der Halbaldehyd der Bernsteinsäure. Die Ausbeute ist gering und beträgt fast regelmäßig nur 10%. Die Krystalle, welche sich bei der ersten Destillation abscheiden, zeigen den Schmp. 135—145°, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser steigt er auf ca. 160°, durch weiteres Umkrystallisieren wird eine abermalige Steigerung beobachtet. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die für eine fast

reine Bernsteinsäure stimmten, indessen ist damit noch nicht bewiesen, daß tatsächlich Bernsteinsäure vorlag, worauf wir später noch zurückkommen.

Die krystallinische Substanz der Fraktion III, welche zunächst bei 145—160° schmilzt, ergab nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 182° und ließ sich damit als reine Bernsteinsäure identifizieren.

Es wurden gefunden aus 7.5 g Ozonid:

Formaldehyd	1.46 %
Ameisensäure	1.57 »
Bernsteinsäure	ca. 70.00 »
Halbaldehyd	10.00 »
Rückstand (undest.)	10.00 »
	<hr/> 93.03 %

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß unter den 70% Bernsteinsäure die rohe Bernsteinsäure verstanden ist, und daß in diesem Produkt noch eine andere Substanz enthalten zu sein scheint, die sich bisher nicht isolieren ließ. Vielleicht ist es das Peroxyd des Halbaldehyds der Bernsteinsäure, $\text{CH}(\text{O}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, das isomer mit der Bernsteinsäure ist, und gegen 160° schmelzen dürfte. Neuerdings konnten solche Peroxyde bei der Spaltung anderer Säureozonide aufgefunden und sicher charakterisiert werden. Bei der Zersetzung des Allylessigsäureozonids durch Wasser unter Erhitzen auf dem Wasserbade bildet sich auch etwas Kohlensäure, wie man durch vorgelegtes Bariumhydroxyd nachweisen konnte.

Über den Halbaldehyd der Bernsteinsäure.

Das aus der Fraktion II erhaltene Öl siedet bei 134—136° unter 14 mm Druck und bildet frisch destilliert eine farblose, schwach aldehydisch-ranzig riechende, dicke Flüssigkeit, die durch Äther-Kohlensäure fest wird, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Nach mehrtägigem Stehen setzt sie Krystalle ab und erstarrt allmählich vollkommen zu einer festen Masse, deren Schmelzpunkt bei 147°, wie von Ungern-Sternberg angibt, liegt. Dieses feste Produkt läßt sich aber im Vakuum bei derselben Temperatur wie das ölige in kleinen Mengen unzersetzt destillieren, und man erhält wieder die flüssige Modifikation.

Der flüssige Halbaldehyd reduziert sehr stark Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, er ist mit Wasserdampf etwas flüchtig und liefert mit Eisenchlorid keine Färbung. Von Wasser, Äther, Alkohol, Essigester und Benzol wird er leicht aufgenommen. Als echter Aldehyd reagiert er mit Semicarbazid, Phenylhydrazinen

und zeigt die Angelische Reaktion¹⁾ auf Aldehyde mit Benzol-sulfohydroxamsäure deutlich an. Das Oxim konnte nicht in krystallisierter Form isoliert werden.

Durch Luftsauerstoff wird er leicht verändert in Übereinstimmung mit der Angabe von Perkin jun.

I. 0.1794 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.094 g H₂O. — II. 0.130 g Sbst.: 0.2278 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₁₁H₆O₃. Ber. C 47.06, H 5.88.

Gef. » I. 47.65, II. 47.79, » I. 5.86, II. 6.07.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Apparat von Beckmann.

Sbst. 0.1412 g, Eisessig 40.70 g; $t = 0.14^\circ$.

Ber. M 102. Gef. M 96.64.

Spez. Gew. $D_{20}^{20} = 1.2568$.

Molekularrefraktion: $n_d^{20} = 1.44873$, $n_\alpha^{20} = 1.44571$, $n_\gamma^{20} = 1.45911$.

Gef. M_d 21.75, ber. für Aldoform 22.40, ber. für Enloform 23.34,

» M_α 21.65, » » » 22.24, » » » 23.25,

» M_γ 22.19, » » » 22.80, » » » 23.77.

Mol.-Dispersion: $\alpha - \gamma$ ber. Aldoform 0.56, gef. 0.56.

» Enloform 0.52.

Nach diesen Resultaten, auch in Berücksichtigung des Ausbleibens der Eisenchlorid-Reaktion, ist wohl anzunehmen, daß die Aldoform der Aldehydosäure vorliegt.

Bestimmung der Basizität der öligen Aldehydosäure.

Für 0.0687 g Aldehyd wurden verbraucht 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, während sich 6.80 ccm berechnen. Nach dreitägigem Stehen der Lösung wurden 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge verbraucht, während sich für Bernsteinsäure 11.61 ccm berechnen.

Phenylhydrazid-phenylhydrazon nach Perkin jun.

Gleiche Mengen Aldehyd und Phenylhydrazin wurden nach Perkins Vorschrift 10 Min. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Äther gegossen, wobei sich sofort ein rein weißer Niederschlag abscheidet, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 190° scharf schmolz. Perkin 191–192° (von Ungern-Sternberg²⁾ 182°, Wislicenus³⁾ 188–189°).

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **34**, I, 50 [1904].

²⁾ Vergl. Reitter, Bender, Ann. d. Chem. **339**, 374 [1905].

³⁾ Wislicenus, Böklen, Reuthe, Ann. d. Chem. **363**, 354 [1908].

Semicarbazon, $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Diese Verbindung scheidet sich bei Zusammengeben der wäßrigen Lösungen von Aldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat sofort ab. 1 g der Substanz wird von ca. 20 ccm heißem Wasser aufgenommen und krystallisiert daraus in kleinen Prismen oder Nadeln, welche bei 177–178° unter Zersetzung schmelzen.

0.124 g Sbst.: 0.1766 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1256 g Sbst.: 0.1764 g CO_2 , 0.0692 g H_2O . — 0.1014 g Sbst.: 23.2 ccm N (18°, 758 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 37.7, H 5.6, N 26.4.
Gef. » 38.84, 38.30, » 6.27, 6.12, » 26.36.

Analog wie bei dem Semicarbazon der Aldehydbuttersäure (Pentanal-säure)¹⁾ wurde auch hier der Kohlenstoffgehalt ein wenig zu hoch gefunden.

p-Nitrophenylhydrazon, $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$.

Diese Verbindung fällt beim Zusammengeben der Aldehydosäure mit einer Auflösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in verdünnter Salzsäure sofort in Form eines gelben, flockigen Niederschlages aus, der, aus heißem Wasser umkrystallisiert, in goldgelben Blättchen vom Schmp. 158° sich abscheidet.

0.0996 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 767.3 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 17.7. Gef. N 18.31.

Der feste Aldehyd bildet rein weiße, kleine Prismen, ist geruchlos und schmilzt, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 147°. In kaltem Wasser ist er schwer löslich. 1 Teil wird von 20 Teilen Wasser bei ca. 15° aufgenommen. Er unterscheidet sich durch seine größere Beständigkeit gegen den Sauerstoff der Luft von der öligen Form. Er liefert in wäßriger Lösung keine Rotfärbung mit Eisenchlorid und reduziert Fehlingsche Flüssigkeit stark.

0.1254 g Sbst.: 0.2136 g CO_2 , 0.0660 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Ber. C 47.06, H 5.88.
Gef. » 46.46, » 5.88.

Der feste Aldehyd ist von Ungern-Sternberg so ausführlich untersucht worden, daß wir es für überflüssig halten, uns weiter mit ihm zu beschäftigen.

¹⁾ Harries, Tank, diese Berichte **41**, 1709 [1908].