

20. C. Harries und Alfred Himmelmann:
Zur Kenntnis der β -Aldehydopropionsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1908.)

In der vorstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, daß der durch Zersetzung des Allylessigsäureozonids entstehende Halbaldehyd der Bernsteinsäure in zwei Formen auftritt, einer öligen und einer krystallisierten vom Schmp. 147° . Nun hat von Ungern-Sternberg¹⁾ eine β -Aldehydopropionsäure aus Aconsäure erhalten, die ebenfalls bei 147° schmilzt und nach der Beschreibung sehr große Ähnlichkeit mit der Säure aus Allylessigsäureozonid besitzt.

Wir haben zur Feststellung der Identität der beiden Verbindungen verschiedener Herkunft nach den Angaben von Ungern-Sternbergs die β -Aldehydopropionsäure aus Aconsäure bereitet und können dieselben im allgemeinen vollauf bestätigen. Wir erhielten zunächst eine ölige Aldehydosäure, die im Vakuum denselben Siedepunkt wie die ölige Aldehydosäure aus dem Ozonid anzeigte. Diese Säure war leicht autoxydabel und lieferte mit Eisenchlorid keine Färbung, sie ist aber nicht so rein wie die gleiche Verbindung aus dem Ozonid. Das spez. Gewicht war höher $d_4^{23} = 1.2730$, $n_D^{23} = 1.45723$, $n_a^{23} = 1.45475$, $n_f^{23} = 1.46749$. Die Elementaranalyse zeigte trotz mehrfacher Destillation ein Minus an Kohlenstoffgehalt. Nach kurzem Stehen schied die ölige Säure Krystalle aus, die, abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert, bei 147° schmolzen. Proben der beiden Säuren verschiedener Herkunft zusammengerieben, zeigten bei der Schmelzpunktsbestimmung keine Depression, so daß die beiden festen Säuren als identisch angesehen werden müssen.

In der vorstehenden Abhandlung ist schon mitgeteilt worden, daß die ölige und die feste Säure im Verhältnis der Polymerie stehen. Die ölige Säure hat die einfache, die feste die doppelte Molekulargröße.

Molgewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat ergab für die feste Säure folgende Werte:

I. 0.3466 g Sbst., 42.33 g Eisessig; $\Delta = 0.17$. — II. 0.1246 g Sbst., 34.25 g Eisessig; $\Delta = 0.065$. — III. 0.1360 g Sbst., 40.80 g Eisessig; $\Delta = 0.072$.
 Mol.-Gew. Ber. $[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3]_2$ 204. Gef. I. 188, II. 218, III. 180.

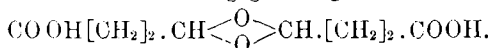
Wir wählten Eisessig und nicht Benzol als Lösungsmittel, weil sich früher bei Aldehydosäuren²⁾ gezeigt hatte, daß mit Benzol keine

¹⁾ Inaugural-Diss., Königsberg 1904.

²⁾ Harries und Tank, diese Berichte **41**, 1701 [1908].

klaren Resultate erzielt wurden. Die feste Säure geht, in kleinen Mengen destilliert, unter 14 mm Druck bei 134—136° unter geringer Zersetzung als farbloses Öl über und bildet die monomere Form zurück.

Der Halbaldehyd der Bernsteinsäure besitzt also ebenso wie der Dialdehyd die Neigung, sich zu polymerisieren. Die polymeren Formen sind dann viel beständiger als die monomeren. Da die Depolymerisierung durch einfache Destillation erfolgt, so erscheint es nicht wahrscheinlich, daß die Polymerisation durch Aldolisierung hervorgerufen wird. Die Beständigkeit des dimeren Halbaldehyds gegen Oxydationsmittel deutet vielmehr darauf hin, daß die beiden Carbonyle zusammentreten und sich dabei gegenseitig schützen:



Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazonhydrazids ist von Ungern-Sternberg zu 182° angegeben, von Perkin jun.¹⁾ zu 191°. Schon Wislicenus²⁾ hat diese Angabe korrigiert. Die Angabe von Perkin jun. ist also die richtigere. Wir fanden 189—190°.

21. A. Korczyński: Über chromo-isomere Salze von *o*-Nitrophenolen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1908.)

Wie die Untersuchungen von Hantzsch ergeben haben, bestehen von zahlreichen Nitrophenolsalzen gelbe, orange und rote »Modifikationen«; die gelben und roten Salze sind höchst wahrscheinlich wahre Isomere³⁾, gleich den gelben und roten Dinitroparaffinsalzen⁴⁾, die orangen Salze aber »Mischsalze« oder feste Lösungen dieser gelben und roten Isomeren⁵⁾.

Die Zahl derartiger isomerer Salze ist aber immer noch sehr beschränkt; denn ein und dasselbe Nitrophenol bildet zwar häufig

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 11—19 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. **363**, 354 [1908].

³⁾ Hantzsch, diese Berichte **40**, 330 [1907].

⁴⁾ Hantzsch, diese Berichte **40**, 1533 [1907].

⁵⁾ Vergl. auch die Beobachtungen von Suida (diese Berichte **41**, 1909 [1908]) und von Anselmino (diese Berichte **41**, 2996 [1908]) über rotes und gelbes Ammoniumpikrat, sowie von P. W. Robertson (Journ. Chem. Soc. **93**, 788 [1908]).