

0.1257 g Sbst. in 12.95 g Benzol: Temperaturerhöhung 0.128° (korrig.).
 $C_9H_9O_4N$. Ber. 195. Gef. 201.6.

Das Nitro-diacetyl-cyclopentadien entfärbt mit Leichtigkeit Permanganat-Lösung und wird durch konzentrierte Salpetersäure leicht angegriffen. Es bildet gut definierte Salze mit den meisten Metallen und kann aus diesen durch Säuren mit Leichtigkeit in Freiheit gesetzt werden. Die Untersuchung einer Reihe seiner Derivate ist gegenwärtig in Angriff genommen.

Ann Arbor, Michigan.

209. Ossian Aschan: Über die Zerlegung einiger höherer Säuren der Oxalsäure-Reihe durch die Hitze.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 17. Mai 1912)

Bei den vier ersten normalen Gliedern der Oxalsäure-Reihe bewirkt bekanntlich eine Erhöhung der Temperatur hauptsächlich in zwei Richtungen Veränderungen. Entweder tritt Kohlendioxydentwicklung ein, wie bei der Oxalsäure und Malonsäure, oder Wasserabspaltung, wie bei den beiden folgenden, anhydrisierbaren Säuren. Dagegen ist bisher über das Verhalten der übrigen Säuren, von der Adipinsäure an, in dieser Hinsicht fast gar nichts bekannt. Ich selbst habe schon vor etwa zehn Jahren vorläufige Versuche mit der Adipinsäure gemacht. Eine unvollständige Notiz darüber ist auch gelegentlich in die Literatur übergegangen¹⁾. Als ich dann vor etwa einem Jahre die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Camphensäure, die sich als eine cyclisch gebaute Adipinsäure erwiesen hat, studierte²⁾, wurden auch die früheren Beobachtungen ergänzt und auf Korksäure bzw. Sebacinsäure erweitert.

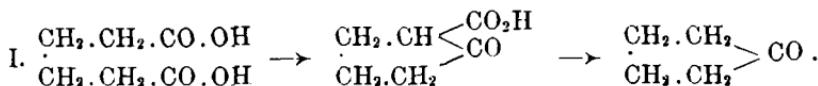
Auch bei den höheren Gliedern der Oxalsäurereihe ist die Kohlensäure- und Wasserabspaltung bei erhöhter Temperatur vorherrschend, jedoch verlaufen beide Reaktionen neben einander.

Bei der Adipinsäure nimmt die Neigung zur Abspaltung von Wasser folgenden Verlauf. Das eine Hydroxyl tritt mit einem «-

¹⁾ Aschan, Chemie der alicycl. Verbb., S. 488 [1905]. Die Arbeiten von Crossley und Perkin (Soc. 78, 27 [1898]), sowie von Blanc (C. r. 144, 1356 [1907]) gehören nicht hierher; die genannten Autoren haben nämlich ihr Material vor dem Erhitzen in die Anhydride verwandelt und dabei anscheinend keine einbasischen Säuren erhalten.

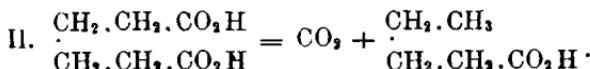
²⁾ A. 383, 58 [1911].

Wasserstoff, der neben dem zweiten Carboxyl sich befindet, aus. Weil dabei die unbeständige β -Cyclo-pentanon-carbonsäure resultiert, so erfolgt zugleich Kohlendioxyd-Abspaltung. Das Hauptprodukt ist also hier das Cyclopentanon, welches in dieser Weise in einer Rein-ausbeute von 60 % der theoretischen erhalten wird:



Neben der alten, auf der trocknen Destillation der Calcium- bzw. Bariumsalze, sowie der neuen Dieckmannschen¹⁾, auf der Einwirkung von Natrium auf die Ester der zweibasischen Säuren beruhenden Methode, liegt also hier eine neue Art der Entstehung alicyclischer Ketone vor.

Neben dieser Ketonbildung findet aber eine Kohlensäureabspaltung auch in folgender Weise statt, unter Entfernung des einen Carboxyls:



Diese Gleichung entspricht der zweiten Hauptreaktion bei den höheren Gliedern der Oxalsäurereihe. Bei der Adipinsäure tritt allerdings die betreffende einbasische Säure, die normale Valeriansäure, nur in sehr kleiner Menge auf; sie konnte jedoch sicher nachgewiesen werden.

Schließlich wird noch ein drittes Reaktionsprodukt, das in allen untersuchten Fällen auftritt²⁾, nämlich eine nach folgender Gleichung entstehende ungesättigte Säure gebildet:



Bei der Korksäure und Sebacinsäure konnte nun nachgewiesen werden, daß die durch die drei obigen Gleichungen wiedergegebenen Reaktionen auch in diesen Fällen auftraten. Diese Gleichungen dürften also für den Zerfall der höheren Säuren der Oxalsäurereihe durch die Hitze allgemein gelten, so-

¹⁾ A. 317, 52 [1901].

²⁾ Bei den älteren vorläufigen Versuchen über Adipinsäure war ich zu der Ansicht gelangt, daß die an und für sich kleine Menge der entstandenen flüchtigen Säuren größtenteils aus der ungesättigten Säure bestand. Bei der Nachprüfung unter Anwendung größerer Adipinsäure-Mengen ist durch Oxydationsversuche nachgewiesen worden, daß die diesbezügliche, vorläufig mitgeteilte Angabe (A. 383, 59) dahin zu berichtigen ist, daß im Gegenteil die nach Gleichung II entstehende gesättigte Fettsäure den Hauptanteil darstellt.

weit diese Säuren nicht — wie dies schon bei der Korksäure und Sebacinsäure zu nicht unbeträchtlichem Teil der Fall ist — einer völligen Zersetzung unter Teerbildung unterliegen. Dabei wird jedoch mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome die gemäß Gleichung I gebildete Ketonmenge stufenweise vermindert. Es gelang bei der Sebacinsäure nur schwer, das Keton nachzuweisen. Auch schon bei der Korksäure tritt die Reaktion erheblich zurück. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, den mehrgliedrigen Ring cyclischer Ketone zu schließen, ist dies leicht zu verstehen und steht in Übereinstimmung mit den älteren Arbeiten von Dieckmann¹⁾, Zelinsky²⁾ u. a. Dagegen treten die nach Gleichung 2 entstehenden, um ein Kohlenstoffatom ärmeren Fettsäuren bei steigendem Molgewicht der zweibasischen Säuren in immer größerer Menge auf. Auch die ungesättigten, flüchtigen Säuren (Gleichung III) scheinen sich in derselben Progression zu bilden, was aus dem immer stärker werdenden Verbrauch an Kaliumpermanganat zu schließen ist, den die flüchtigen Säuren zeigen, welche aus Adipinsäure bzw. aus Korksäure und Sebacinsäure bei der trocknen Destillation entstehen.

Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Hrn. Stud. Erik Ehrnrooth.)

1. Adipinsäure. 100 g Säure wurden in vier Portionen aus einem Fraktionierkolben unter Einleiten von Kohlensäure über freier, kreisförmig bewegter Flamme langsam destilliert, so daß nur etwa 5 Tropfen des Destillates in der Minute übergingen. Es wurde dabei ein gelbliches, öliges Destillat (72 g) erhalten, während der im Kolben verbleibende dunkle Rest, aus dem noch etwas Adipinsäure zurückgewonnen werden konnte, zusammen 6 g betrug. Das Öl wurde am besten mit verdünntem Alkali bis zur bleibenden alkalischen Reaktion unter Schütteln behandelt, das ungelöste Öl mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal destilliert. Es siedete unter 754 mm bei 129—129.5°. Ausbeute 34 g Cyclopentanon, was 60% der theoretischen beträgt. Die Methode könnte daher zur Darstellung des Körpers empfohlen werden.

0.2471 g Sbst.: 0.6436 g CO₂, 0.2150 g H₂O. — 0.2131 g Sbst.: 0.5591 g CO₂, 0.1866 g H₂O.

C₈H₈O. Ber. C 71.43, H 9.54.
Gef. > 71.18, 71.45, > 9.53, 9.66.

Das Semicarbazon des Cyclopentanons wurde in Eisessiglösung mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat bei 60—70° bereitet. Aus

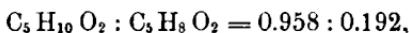
¹⁾ A. 317, 52 [1901].

²⁾ B. 40, 3277 [1907].

kochendem Alkohol wurden glasglänzende Prismen erhalten, die in ein auf 200° vorgeheiztes Bad eingeführt, bei 209—210° schmolzen. Wallach¹⁾ gibt für die in gewöhnlicher Weise bestimmte Konstante 200—205° an.

Aus der alkalischen Flüssigkeit wurden nach dem Ansäuern die flüchtigen Säuren mit Dampf überdestilliert, das Destillat mit Soda alkalisch gemacht und die alkalische Lösung mit 3-prozentiger Kaliumpermanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; es wurden davon nur 27 ccm, auf 100 g Adipinsäure berechnet, verbraucht. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde verdunstet, mit Schwefelsäure angesäuert, von neuem mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Natron neutralisiert und verdampft. Der Rückstand wog nach völligem Trocknen 1.4 g, was auf freie Säure berechnet 1.15 g entspricht. Hieraus ergibt sich, daß nur etwa 2% der angewandten Adipinsäure in Form flüchtiger Säuren auftreten.

Das Verhältnis der gesättigten zu der ungesättigten Säure läßt sich aus dem Permanganat-Verbrauch schätzen und beträgt:



in Grammen auf 100 g Adipinsäure berechnet.

Zur Feststellung der Natur der gesättigten, flüchtigen Säure wurde bei der kleinen erhaltenen Menge ihr Natriumsalz in das Calciumsalz übergeführt. Durch die Bestimmung des Wassergehalts desselben konnte die Frage dahin entschieden werden, daß normale Valeriansäure vorlag. Das Salz dieser Säure krystallisiert nämlich mit 1 Mol, das der Isovaleriansäure mit 3 Molen, das der Trimethyl-essigsäure mit 5 Molen Wasser.

Durch Erhitzen des vorher getrockneten Salzes auf 110° zum konstanten Gewicht erlitten 0.067 g einen Gewichtsverlust von nur 0.005 g, entsprechend 7.4% Wasser (ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$ 6.9%). Calciumgehalt des wasserfreien Salzes:

0.0616 g Sbst.: 0.0149 g CaO.

$(C_5H_9O_2)_2Ca$. Ber. Ca 16.53. Gef. Ca 17.28.

Aus der nach der letzten Dampfdestillation resultierenden Lösung, welche also die bei der Oxydation der ungesättigten einbasischen Säure entstehende zweibasische Säure enthalten muß, wurde zwar ein schwer lösliches Bariumsalz erhalten (Bernsteinsäure?), die Menge reichte aber zur Analyse nicht aus.

2. Korksäure.

62.6 g Säure wurden wie oben destilliert. Dauer der Destillation 5 Stunden. Es resultierten 25.6 g öliges Destillat und 26.3 g eines dunklen, zum Teil teerigen Rückstandes. Nach Destillieren mit

¹⁾ B. 29, 2963 [1896].

Dampf, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge des Ausgangsmaterials zurückgehalten wurde, wurde das Destillat, wie oben angegeben, in Neutralprodukt und flüchtige Säuren getrennt. Die sodaalkalische Lösung der letzteren wurde mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert, wobei 185 ccm bei gewöhnlicher Temperatur verbraucht wurden. Nach dem Ansäuern gingen mit Wasserdampf 9.65 g gesättigte, einbasiache Säure über. Sie wurde mit Phosphorpentoxyd entwässert und destilliert. Sdp. 220—224°. Das in Kältemischung erstarnte Destillat schmolz wieder zwischen —10° und —9°. Daß die hierdurch angezeigte normale Heptylsäure (Sdp. 223°, Schmp. —10.5°) vorlag, wurde in folgender Weise bestätigt:

0.1462 g Sbst.: 0.3451 g CO₂, 0.1405 g H₂O.

C₇H₁₄O₂. Ber. C 64.61, H 10.77.

Gef. » 64.37, » 10.68.

Das Silbersalz: 0.1818 g Sbst.: 0.0826 g Ag.

C₇H₁₃O₂Ag. Ber. Ag 45.61. Gef. Ag 45.43.

Das Zinksalz schmolz bei 128° (frühere Angabe 131—132°).

Das Amid schmolz bei 94° (frühere Angabe 95°)¹⁾.

Die bei der Oxydation entstehende feste Säure, welche also aus der ungesättigten, einbasiichen Säure resultierte, wog 1.1 g. Sie konnte weder durch mehrmaliges Umkristallisieren, noch durch Überführen in Salze in reinem Zustande dargestellt werden. Entweder war sie durch Dioxymonocarbonsäure, welche auch bei der Permanganat-Behandlung resultieren könnte, verunreinigt, oder es waren, außer der zu erwartenden Adipinsäure, durch weiteren Abbau niedrigere zweibasische Säuren entstanden. Die abgeschiedenen Krystalle waren undeutlich und die Schmelzpunkte unscharf.

Aus den Neutralprodukten, welche 3.35 g wogen und die hauptsächlich aus einem Keton bestanden, wurde das Semicarbazone wie bei dem Cyclopentanon dargestellt. Es resultierten Krystalle, welche zunächst aus Aceton, dann aus der mit Wasser ausgespritzten alkoholischen Lösung durch Ausfrieren gereinigt wurden. Schmp. 161—162°, während Wallach²⁾ für das Semicarbazone des Suberon 163—164° angibt.

0.0421 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 757.5 mm).

C₈H₁₅N₃O. Ber. N 24.85. Gef. N 25.12.

Es liegt also Suberon vor.

3. Sebacinsäure.

Aus 100 g Säure wurden in 5 Portionen in der unter Adipinsäure beschriebenen Weise, bei einer Temperatur von etwa 340°, 65 g Destillat gewonnen. Dauer einer Destillation 2½—4 Stunden. Die

¹⁾ A. 91, 103. ²⁾ A. 289, 346 [1892].

vereinigten Destillate wurden wie früher bearbeitet. Aus der soda-alkalischen Lösung der Destillate gingen 12.5 g Neutralprodukte über (s. u.), und bei nachheriger Behandlung mit Permanganat (3 %) wurden 365 ccm verbraucht. Die nach dem Ansäuern überdestillierte, rohe, gesättigte einbasische Säure wog 11.8 g. Mit Phosphor-pentoxyd getrocknet, überdestilliert, sowie erneut getrocknet und destilliert, siedete sie größtenteils bei 250—254° und zeigte den Schmp. +7° (*n*-Nonylsäure zeigt, völlig gereinigt, den Sdp. 254° und den Schmp. +12.5°¹⁾).

0.1494 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.1534 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₉H₁₈O₂. Ber. C 68.35, H 11.49.

Gef. » 67.91, 68.75, » 11.34, 11.39.

Daß die genannte Säure vorliegt, wurde noch durch die Darstellung des Zinksalzes und des Amids gezeigt, welche bei 129.5° bzw. 97—98° (statt bei 131—132° bzw. 99°) schmolzen.

Die bei der Permanganat-Oxydation aus der ungesättigten einbasischen Säure resultierende feste Säure, die 2.7 g wog, war in diesem Falle ebensowenig wie in den übrigen einheitlich, sondern bildete undeutlich aussehende und schmelzende Krystalle. Zur Reinigung wurde die Säure 3 Tage lang mit starker Salpetersäure erhitzt, ohne daß das Ziel erreicht wurde. Sie wurde nachher nach dem Trocknen mit Äther behandelt und sowohl der schwer lösliche (I.), wie der lösliche (II.) Teil mit Kalilauge (Titer 0.004675) titriert.

I. 0.0535 g Sbst.: 8.5 ccm KOH-Lösung. Die letztere Menge entspricht 0.0615 g einer Korksäure, 0.0566 g einer Pimelinsäure bzw. 0.0516 g einer Adipinsäure und kommt also der Pimelinsäure am nächsten, ohne daß man bei dem unscharfen Schmelzpunkt behaupten konnte, daß gerade diese Säure C₇H₁₂O₄ und nicht etwa eine Mischung derselben mit einer Säure C₈H₁₄O₄ bzw. C₆H₁₀O₃ vorliegt. Immerhin läßt sich behaupten, daß das Oxydationsprodukt eine zweibasische Säure und keine Dioxymonocarbon-säure ist. Dasselbe läßt sich ferner durch die folgende Probe entnehmen.

II. Die in Äther leichter lösliche Säure. 0.1129 g Sbst.: 17.1 ccm der Kalilösung. Aus dieser Menge berechnen sich 0.1239 g einer Korksäure, 0.1139 g einer Pimelin- bzw. 0.1038 g einer Adipinsäure. Auch hier kommt also die erhaltene Menge der Pimelinsäure am nächsten. Da bei Oxydationen zu zweibasischen Säuren schon längst gefunden wurde, daß der Abbau leicht weiter geht, so erklärt sich obiges Resultat ohne Schwierigkeit. Festgestellt ist jedenfalls, daß eine einbasische, ungesättigte Säure dem flüchtigen sauren Spaltungsprodukt bei der trocknen Destillation immer beige-mengt ist.

Das Neutralprodukt der Destillation wog 12.5 g, zeigte aber keinen konstanten Siedepunkt. Die unter gewöhnlichem Druck bei

¹⁾ Krafft, B. 15, 1691 [1882].

200° noch nicht übergegangene Menge wurde einer erneuten Destillation im Vakuum (bei 6—7 mm) unterzogen.

I.	Sdp.	60—78°; 0.9 g; starker Ketongeruch.
II.	»	78—100°; 1.2 »; » » .
III.	»	100—170°; 5.8 »; schwacher » .

Aus I. und II., die gemischt worden waren, wurde das Semicarbazone dargestellt, welches, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 103—105° schmolz. Zelinsky¹⁾ gibt für das Semicarbazone des Cyclononanons den Schmp. ca. 105° an.

0.0358 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{10}H_{19}N_3O$. Ber. N 21.32. Gef. N 21.21.

Es lag also das Semicarbazone des von Zelinsky erhaltenen Cyclononanons vor, das sich allerdings in sehr geringer Menge gebildet hatte.

Versuche, die Ausbeute an dem Keton durch trockne Destillation der Sebacinsäure bei Gegenwart von Stoffen, welche die Wasserabspaltung erleichtern, nämlich Zinkchlorid, Aluminiumoxyd bezw. Kaliumbisulfat, zu steigern, ergaben eine noch schlechtere Ausbeute, indem starke Verharzung unter Dunkelfärbung eintrat.

210. Richard Meyer: Pyogene Acetylen-Kondensationen.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Mai 1912.)

In den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts führte Berthelot seine berühmten Acetylen-Kondensationen aus²⁾. Durch Einwirkung einer Temperatur, »bei der das Glas erweicht«, polymerisiert sich dieser Kohlenwasserstoff und bildet als Hauptprodukt Benzol. Daneben entstehen, unter weiterer Kondensation und gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff, Naphthalin und Anthracen. Berthelot hält diese aber nicht für direkte Kondensationsprodukte, sondern er glaubt, daß Acetylen zunächst zu Naphthalin- und Anthracen-hydrür polymerisiert wird und darauf erst die Wasserstoffabspaltung erfolgt. Die hydrierten Kohlenwasserstoffe konnte er jedoch nicht isolieren.

¹⁾ B. 40, 3277 [1907].

²⁾ C. r. 62, 905; 63, 479, 515 [1866]; A. ch. [4] 9, 445 [1866]; 12, 52, 64 [1867]; 16, 143, 172 [1869] usw. — Vergl. auch Berthelot, *Traité élémentaire de Chimie organique*, Paris, 1872, 45; *Die chemische Synthese*, Leipzig 1877, 238.