

sich daraus (infolge von Verdunstung) dichte kugelige Warzen abzuscheiden.

Dagegen zeigt die »Korksäure Kahlbaum« (Schmp. 140°) ein anderes Verhalten: Die Lösung der Säure in der ber. Menge  $\frac{1}{2}$ -n. KOH (Verdünnung 1:57) + ber.  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  1:2 beginnt nach wenigen Minuten Wärrchen zu bilden, innerhalb 18 Stdn. schieden sich aus 1.0568 g Säure 0.6666 g oder 47.6% der Theorie an Calciumsalz ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ ) ab, welches zum Unterschiede von azelainsaurem Calcium bei 105° sein Wasser abgab.

0.171 g lufttr. Stbst. bei 105° 0.0137 g oder 7.97%  $\text{H}_2\text{O}$ , dann 0.0427 g CaO entspr. 17.75% Ca. —  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  7.83, Ca 17.41.

Dies bleibt also noch aufzuklären, sowie manches andere über die Zusammensetzung und die Oxydationsprodukte des Ricinusöls, namentlich ist aber die Frage zu beantworten: Woher stammt die Korksäure, über deren Bildung aus Ricinusöl doch kein Zweifel bestehen kann? Die einschlägigen Versuche hat Hr. Apotheker Fechtig unter meiner Leitung in Angriff genommen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß die Zimtsäure (I) sowie die Benzoesäure (II) nach der oben beschriebenen Behandlung mit Salpetersäure als Hauptprodukt *m*-Nitro-benzoesäure liefern; dabei wurde für I verwendet die gleiche Säuremischung wie beim Ricinusöl, für II dagegen direkt rauchende Salpetersäure.

## 55. A. Wohl und K. Jaschinowski: Über Derivate des Acetylendiacetals.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1920.)

Die Bearbeitung der Dialdehyde selbst bietet infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Säuren und Alkalien große Schwierigkeiten. Die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des Acetyldialdehyd-tetraacetals,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{HC}:\text{C}:\text{C}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>1)</sup>, die Unempfindlichkeit der Acetale gegen Alkalien und die verhältnismäßig einfache Überführung der Acetale in Aldehyde durch Säuren schien einen Weg zu bieten, über die von diesem Acetal abgeleiteten Derivate auch zahlreiche, bisher nicht zugängliche Derivate des Bernsteinsäuredialdehyds, insbesondere den interessanten Asparagindialdehyd, zu gewinnen. Aber auch hier haben sich unerwartete Schwierigkeiten gezeigt.

<sup>1)</sup> B. 45, 322 [1912].

Schon früher war in dem hiesigen Laboratorium versucht worden, vom Maleinacetal aus durch Additionsreaktionen zu Monoderivaten der Dialdehyde in der Vierkohlenstoffreihe zu gelangen. Ältere Erfahrungen zeigten ja, daß die Diäthoxyäthylgruppe,  $\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , in den Acetalen eine gewisse antireaktive Wirkung ausübt, die z. B. an der außerordentlichen Schwerbeweglichkeit des Halogens in halogenierten Acetalen und einigen ähnlichen Fällen bekannt geworden war. Aber die Doppelbindung des Acroleinacetals,  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , fungiert noch ganz normal. Es erwies sich nun, daß die hier vorliegende Häufung zweier solcher Diäthoxyäthylgruppen einen noch stärker antireaktiven Einfluß ausübt, so daß auch die Doppelbindung ihre Additionsfähigkeit fast vollständig eingebüßt hat<sup>1)</sup>.

Beim Acetylenacetal erwies sich dieser behindernde Einfluß auch an der dreifachen Bindung als sehr stark. Es gelang nicht, Wasser, Alkohol, Ammoniak, unterchlorige Säure, Phenyl-hydrazin, Semicarbazid trotz vielfach geänderter Reaktionsbedingungen an das Acetylenacetal zu addieren. Als einzig faßbare Reaktion erwies sich die Anlagerung von 1 Mol. Hydroxylamin. Nach vielfach geänderten Versuchen gelang es, eine Ausbeute von 70 % des Additionsprodukts,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , zu erhalten. Die weiteren Erfahrungen sprechen dafür, daß diese und nicht die tautomere Form eines Ketoxims vorliegt; das Fehlen dieser Tautomerie würde durchaus der Additions hemmung an der Doppelbindung des Maleinacetals entsprechen.

Durch Reduktion ließ sich daraus nach verschiedenen Änderungen in den Versuchsbedingungen auch eine Aminoverbindung gewinnen, doch war die Ausbeute gering und die Reinigung dieses Körpers so schwierig, daß von einer weiteren Verfolgung der Reaktion zunächst abgesehen wurde. Die Frage soll weiter an den entsprechenden Methylderivaten verfolgt werden, für die eher Krystallisationsfähigkeit und damit eine bessere Möglichkeit der Reinigung zu erwarten steht.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylenacetal.

Die heißen Lösungen von 1.73 g Natrium (3 Atome) in 45 ccm abs. Alkohol und 5.2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (3 Mol.) in 65 ccm Alkohol wurden zusammengegeben<sup>2)</sup>, schnell abgekühlt und von abgeschiedenem Kochsalz abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5.7 g Ace-

<sup>1)</sup> E. Hase, Dipl.-Arbeit, Danzig 1918, erhielt weder mit Brom noch mit unterchloriger Säure, noch mit Benzoylsuperoxyd oder Stickoxyden Anlagerungsprodukte.

<sup>2)</sup> B. 39, 3519 [1906].

tylcnacetal (1 Mol.) 24 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. An der Wasserstrahlpumpe wurde bei einer Badtemperatur von 50° der Alkohol verjagt, die zurückbleibende Flüssigkeit in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillieren bei 105—114° (0.12 mm Druck) 4.6 g dickflüssiges, farbloses Produkt. Bei nochmaliger Destillation wurde die Fraktion 109—110° (0.02 mm Druck) zur Analyse aufgefangen.

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat in Porzellanschiffchen ausgeführt.

$C_{12}H_{25}O_5N$ . Ber. C 54.71, H 9.57, N 5.32.

Gef. » 54.81, » 10.17, » 5.53.

Die Substanz, die durch Addition von 1 Mol.  $NH_2.OH$  an 1 Mol. Acetylenacetal entstanden ist, besitzt einen eigenartigen Geruch, ist in Wasser nicht löslich, entfärbt Kaliumpermanganat und Brom, reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung; mit Goldchlorid und Platinchlorid waren keine Krystdlle zu erhalten. Die Substanz war noch nach 20 Tagen farblos.

#### Reduktion des Hydroxylamin-Anlagerungsprodukts.

Nachdem sich die Hydroxylamin-Verbindung gegen zahlreiche Reduktionsmittel als indifferent gezeigt hatte, wurde schließlich mit Wasserstoff unter Druck und Palladium auf Kohle als Katalysator eine Anlagerung erzielt; 0.2 g Palladiumchlorür wurden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst, diese Lösung mit 2 g Tierkohle<sup>1)</sup> bis zur Entfärbung im Reagensglas geschüttelt, die Kohle abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gut ausgewaschen, mit Alkohol einige Male nachgespült, und die so präparierte Kohle mit 40 ccm Alkohol und 3.2 g Hydroxylaminprodukt in das unten beschriebene<sup>2)</sup> Schüttelrohr aus Glas getan. In einer Bombe wurde das Rohr nach Einleiten von Wasserstoff unter 10 Atm. Druck 1 Stde. geschüttelt, während die Bombe durch einen Strom von 4.1 Ampere geheizt wurde, was nach vorhergegangenen Messungen einer Schlußtemperatur von 117° entsprach. Beim Öffnen der Bombe

<sup>1)</sup> Vergl. C. Mannich, Ar. 253, 181.

<sup>2)</sup> Ich verwende zu Versuchen dieser Art seit Jahren eine zylindrische Druckbombe aus Stahl von ca. 40 cm Innenlänge und 450 ccm Inhalt auf 400 Atm. geprüft, mit durch vier Schrauben angedichtetem Deckel, der Manometer und Gaszuführungsventil aufweist. Auf die Bombe wird ein zwischen Blechzylinder montierter Widerstandsofen aus Nickelindraht aufgeschoben und die ganze Apparatur auf ein Gestell aufgesetzt, auf dem die Bombe kräftig horizontal hin und her geschüttelt wird. In die Bombe wird ein

war ein scharfer Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Der Alkohol wurde bei einer Badtemperatur von 50° unter 12 mm Druck verjagt und das zurückbleibende gelbe Öl in Äther aufgenommen. Bei 105–111° (0.06 mm Druck) wurden 1.15 g gelbe, dickflüssige Substanz aufgefangen, d. h. 30 % Ausbeute auf das Hydroxylamin-Produkt berechnet. Nach wiederholter zweimaliger Destillation wurde ein bei 107° (0.01 mm Druck) konstant siedendes Produkt zur Analyse verwandt. Es ist dickflüssig, von gelber Farbe, reagiert deutlich alkalisch, reduziert ammoniakalische Silberlösung. Mit Goldchlorid und Platinchlorid waren aber keine Krystalle zu erhalten.

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat im Porzellanschiffchen ausgeführt. Auf die Verbindung  $(C_2H_5O)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$  berechnet, ergeben sich folgende Werte:

Ber. C 57.78, H 10.29, N 5.62.

Gef. » 55.97, » 9.90, » 5.66.

Auch als die Verbrennung der Substanz mit einem Gemenge von Bleichromat und Kupferoxyd wiederholt wurde, ergaben sich dieselben Werte.

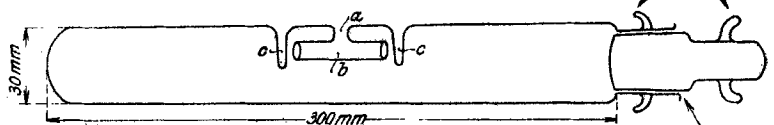
Glasrohr von besonderer Form eingesetzt, das die unten stehende Zeichnung darstellt. Es wird in der Bombe durch einen federnden Blechuntersatz und eine starke zwischen Glasrohr und Deckel liegende Feder elastisch festgehalten; nachdem die Bombe in senkrechter Lage geschlossen ist, muß dafür gesorgt werden, daß sie horizontal immer in der markierten Lage bleibt, bei der das Loch im Glasrohr oben ist. Solange das zutrifft, kann man das etwa zu ein Drittel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllte Glasrohr horizontal aufs kräftigste hin und her bewegen, ohne daß ein Tropfen herauskommt, so also eine Flüssigkeit in Glasgefäßen bei beliebigen Temperaturen und beliebigen Drucken mit allen möglichen Gasen schütteln. Die Temperatur muß aus einer Tabelle entnommen werden, die man durch Einlegung eines Maximalthermometers und Messung von Amperezahl und Zeit aufstellt.

A. Wohl.

Queransicht des Mittel-  
teiles mit Sicherheitsrohr  
und Schutzwänden



Glasbaken zum Befestigen  
der Verschlüßfedern.



a, Austrittsöffnung des Sicherheitsrohres b.  
c Schutzwände zu beiden Seiten des  
Sicherheitsrohres b.

Einfüllöffnung mit  
Schliffverschluß.