

Sommer

Über Derivate des Asparagindialdehyds.

Von der
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. **Friedrich Bernreuther**
aus **Pyras** (Mittelfranken).

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl
Korreferent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg

Tag der Promotion: 17. April 1928.



Lebenslauf.

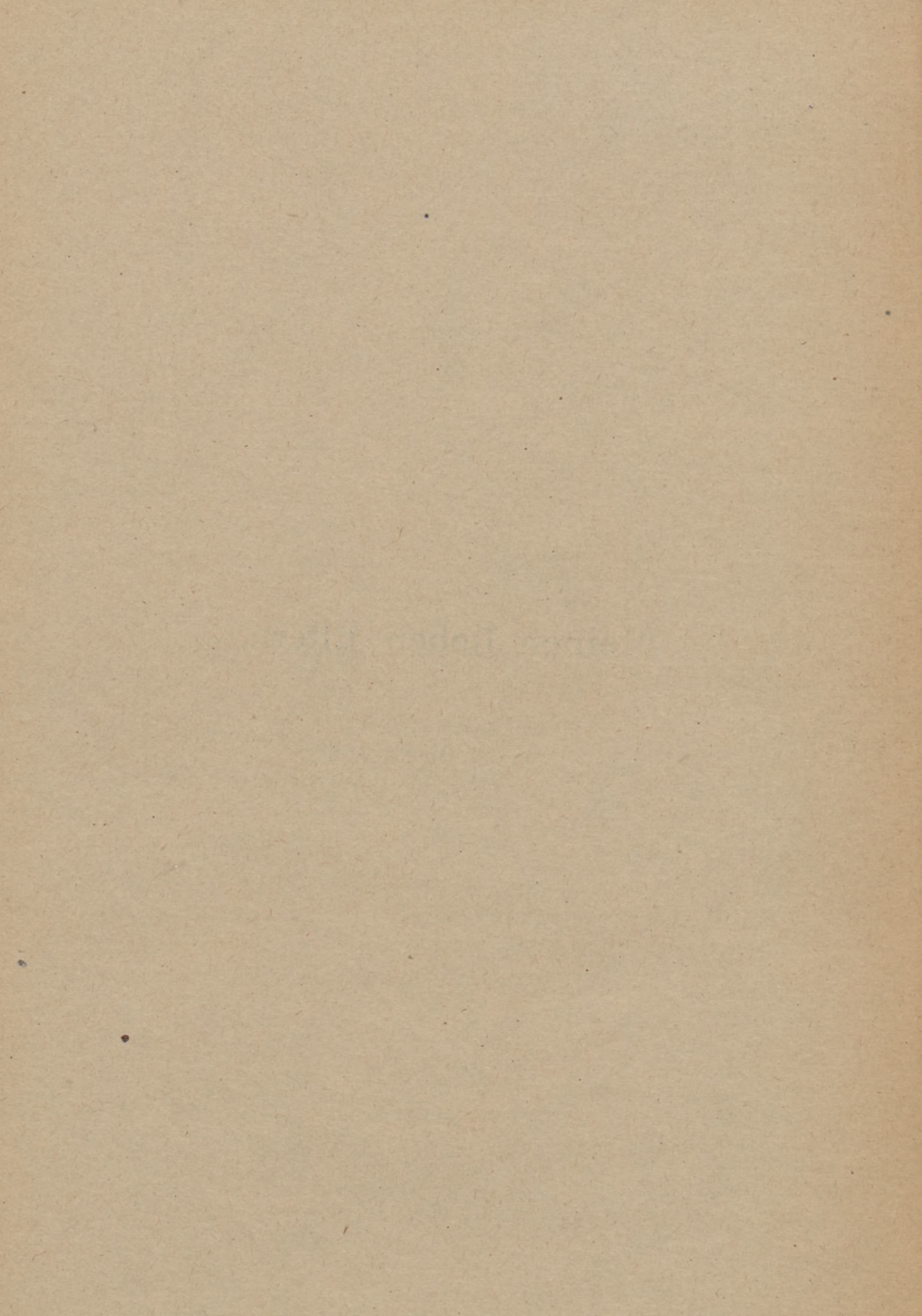
Ich, Friedrich Bernreuther, wurde am 19. Mai 1904 zu Pyras (Mittelfranken) als Sohn des Guts- und Brauereibesitzers G. Bernreuther geboren. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule, fünf Jahre die Höhere Kreislandwirtschaftsschule Nürnberg und drei Jahre die Kreisoberrealschule in Nürnberg. Mit dem Reifezeugnis letzterer Anstalt begann ich zu Beginn des Sommer-Halbjahrs 1922 das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule München. Im Sommer 1924 bestand ich dort die Diplom-Vorprüfung. Zu Beginn des Winter-Halbjahrs 1924/25 bezog ich die Technische Hochschule zu Danzig und legte da im Oktober 1925 meine Diplom-Hauptprüfung ab. Anschließend begann ich am Organisch-chemischen Institut unter der Leitung von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl meine Doktorarbeit. Vom Mai 1926 ab war ich gleichzeitig in diesem Institut als Privat-, dann Unterrichts- und Vorlesungsassistent tätig. Der Tag der mündlichen Doktorprüfung war der 30. März 1928.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl, meinen ergebensten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die mannigfache Förderung bei der Ausführung derselben zum Ausdruck zu bringen.

B-1 a GPG

Z/G-121/57

Meinen lieben Eltern.



Über Derivate des Asparagindialdehyds.

Von den Dialdehyden der Vierkohlenstoffreihe sind bisher in der Literatur der Succindialdehyd nebst zahlreichen Derivaten¹⁾, der Maleindialdehyd mit Derivaten²⁾ und vom Acetylendialdehyd das Tetraäthylacetal³⁾ mit Sicherheit beschrieben und die Bildung des Fumardialdehyds⁴⁾ wahrscheinlich gemacht worden. Von Disubstitutionsprodukten des Succindialdehyds ist das symmetrische Dibromderivat⁵⁾ und eingehender der Weinsäuredialdehyd⁶⁾ studiert. Dagegen liegen über die monosubstituierten Dialdehyde dieser Gruppe nur spärliche Nachrichten vor. So formuliert Marquis⁴⁾ das bei der Nitrierung von Furan in Eisessig entstehende Produkt als das Monoenolacetat des Nitrosuccindialdehyds und Harries⁵⁾ erhielt aus dem Dibromsuccindialdehyd durch Bromwasserstoffabspaltung bei der Destillation Monobromfumardialdehyd.

Gerade aber die Monosubstitutionsprodukte des Succindialdehyds, darunter vor allem der Äpfelsäuredialdehyd und noch mehr der Asparagindialdehyd würden wegen der in ihnen auftretenden Häufung der reaktionsfähigen Gruppen von hohem theoretischem Interesse sein.

Nun hatten Wohl und Jaschinowski⁷⁾, in der Absicht, das Asparaginacetal herzustellen, aus dem Acetylendial-

1) Harries B. 31, 43 etc.; Wohl u. Schweitzer B. 39, 892.

2) Wohl u. Mylo B. 45, 340 u. 1746.

3) Jotsitch Bl. (3) 28, 922; Wohl u. Mylo B. 45, 339.

4) Marquis C. r. 134, 934; Wohl B. 45, 1748.

5) Harries u. Krützfeld B. 39, 3677.

6) Wohl u. Mylo B. 45, 341.

7) Wohl u. Jaschinowski B. 54, 472.

dehydrtetraäthylacetal durch Hydroxylaminaddition an die dreifache Bindung einen Körper erhalten, den sie als ein Hydroxylaminomaleinacetal ansprachen. Dieser Körper lieferte, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, ein Reduktionsprodukt. Dessen weitere Untersuchung wurde damals aufgegeben, um die Versuche an den entsprechenden Methylacetalen weiterzuführen. Von diesen konnte man, da häufig die Methyl-derivate den Äthylverbindungen den Vorzug leichter Kristallisation voraus haben, eine bessere Kristallisationsfähigkeit erwarten.

An dieser Stelle habe ich die Arbeit aufgenommen. Es hat sich nun zwar, wie gleich hier bemerkt sei, im Lauf der angestellten Untersuchungen gezeigt, daß die dargestellten Methylacetale ebenfalls nicht zur Kristallisation zu bringen sind, dafür aber boten dieselben infolge ihrer niedrigeren Siedepunkte bessere Reinigungsmöglichkeiten.

Die vorliegende Versuchsreihe nahm ihren Ausgang vom Tetramethylacetal des Acetyldialdehyds (im folgenden kurz als Acetylenacetal bezeichnet). Die Darstellung dieses Körpers gelang in Anlehnung an die für die Darstellung des Äthylacetals bestehende Vorschrift ¹⁾ aus Acetyldimagnesiumdibromid und Orthoameisensäuretrimethylester mit guter Ausbeute. Allerdings erwies sich dabei der Orthoameisensäuremethylester als bedeutend reaktionsträger als der betreffende Äthylester und die Umsetzung mit Acetylenmagnesiumverbindung trat erst bei stärkerem Erhitzen ein.

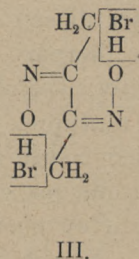
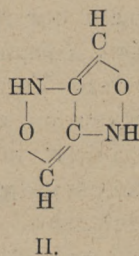
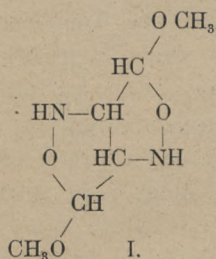
Versuche, Ammoniak oder Phenylhydrazin an die dreifache Bindung im Acetylenmethylacetal anzulagern, verliefen ebenso ergebnislos wie ähnliche Versuche, die früher am hiesigen Institut ²⁾ mit dem Äthylacetal angestellt worden waren. Ähnlich wie in der angeführten Arbeit konnte schließlich ein Hydroxyaminadditionsprodukt gefaßt werden.

Als interessantes Nebenprodukt entstand bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Acetylenacetal, je nach

1) Wohl u. Mylo B. 45, 339.

2) Wohl u. Jaschinowski B. 54, 472.

den Reaktionsbedingungen in wechselnder Menge, ein schön kristallisierter Körper $C_6H_{12}O_4N_2$. Dessen Konstitution wurde nach Entstehung, Eigenschaften und Methoxylbestimmung folgendermaßen angenommen (I). Er geht durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Methylalkohol in einen Körper $C_4H_4O_2N_2$ über, dem danach folgende Struktur zukommen würde (II). Ihre Stütze finden die Formeln I und II in der Bildung von Isoxazol aus dem Propargylacetal und Hydroxylamin. Ein Versuch, den Körper II aus Dibromdiacetyl und Hydroxylamin über das Dioxim und Bromwasserstoffabspaltung daraus zu gewinnen (III), lieferte kein faßbares Ergebnis.



Das Hauptprodukt der Hydroxylaminaddition an das Acetylenacetal war, wie in den Versuchen von Wohl und Jaschinowski, eine dickflüssige, nichtkristallisierende Verbindung. Daß in derselben die beiden Acetalgruppen durch die Hydroxylamineinwirkung unangegriffen geblieben waren, wurde durch die Methoxylbestimmung bestätigt. Im Gegensatz zu der früher vertretenen Auffassung scheint dem Produkt jedoch nicht die Struktur als am Stickstoff substituiertes Hydroxylamin, sondern die eines Ketoxims zuzukommen. Dafür spricht, daß es weder Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung reduziert. Seine ätherische Lösung reagiert heftig mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung, seine wässrige Lösung nimmt Kupferoxyd unter Bildung einer stark

komplexen Verbindung auf. Die Bildung eines Oximmethyläthers aus oder Natriumverbindung des Körpers und Methyljodid soll noch genauer untersucht werden, da von demselben und dem isomeren Methylisoxim noch weitere synthetische Möglichkeiten auf diesem Gebiet zu erwarten sind.

Die Reduktion der Oximgruppe zur Aminogruppe konnte wegen der besonders starken Säureempfindlichkeit des Acetals nicht, wie sonst meist üblich, in saurer Lösung vorgenommen werden. Bei Versuchen in dieser Richtung trat stets vollständige Zersetzung der Ausgangssubstanz ein. Die Reduktion mit Palladium auf Tierkohle, Wasserstoff unter Druck und Erhitzen lieferte, in Übereinstimmung mit den allgemeinen Erfahrungen über den komplizierten Verlauf der Oximreduktion unter diesen Bedingungen nur in ganz geringer Ausbeute eine destillierbare Base. Der Vorgang wurde deshalb nicht mehr weiter verfolgt. Weitere Versuche, die dahin zielten, die Oximgruppe durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, salpetriger Säure oder Amylnitrit in die Carbonylgruppe überzuführen, um so zum Oxalessigsäuredialdehydacetal zu gelangen, verliefen ebenfalls ergebnislos.

Nachdem sich der gedanklich so naheliegende Weg, von der Hydroxylaminverbindung zum gesuchten Aminoacetal zu gelangen, als kaum durchführbar erwiesen hatte, wurde versucht, über das Maleinacetal durch Halogenwasserstoffaddition und nachfolgendem Ersatz des Halogens durch die Aminogruppe zum Ziele zu gelangen.

Die Reduktion des Acetylenacetals zum Maleindialdehydtetramethylacetal (kurz Maleinacetal genannt) wurde in Anlehnung an die für die Reduktion des Acetylenäthylacetals zur entsprechenden Äthylenverbindung bestehende Vorschrift¹⁾ mit ausgezeichneten Ausbeuten durchgeführt. Eine bis zum Succinacetal weiterschreitende Reduktion war bei den gewählten Versuchsbedingungen niemals festzustellen. Die Wasserstoffabsorption kam praktisch vollkommen zum Stillstand, wenn die

1) Wohl und Mylo, B 45, 340.

für die Bildung des Maleinacetals berechnete + der vom Katalysator aufgenommenen Wasserstoffmenge verbraucht war.

In einem kleinen Nebenversuch wurde aus dem Maleinacetal freier Maleindialdehyd hergestellt und dieser mit Hydrazinhydrat umgesetzt. In glatter Reaktion und mit guter Ausbeute entstand dabei Pyridazin. Der Vorgang, der zugleich als ergiebige und einfache Pyridazindarstellungsmethode von Wert sein wird, kann wohl als eine weitere Stütze der cis-Stellung der beiden Aldehydgruppen¹⁾ angesehen werden.

Untersuchungen, die früher am hiesigen Institut mit dem Maleinäthylacetal angestellt worden waren, hatten nun gezeigt²⁾, daß in dieser Verbindung die normalen Additionsreaktionen der Äthylenbindung, allerdings mit Ausnahme der Permanganatoxydation, ausbleiben. Unter dem Einfluß der beiden Acetalgruppen haben die beiden doppeltgebundenen Kohlenstoffatome ihre Restvalenzen im Maleinacetal derart weitgehend intramolekular kompensiert, daß keine Neigung zur primären Addition der üblichen Addenden mehr besteht. Eine vollkommene Analogie mit dieser intramolekularen Kompensation der Nebenvalenzen des doppeltgebundenen Kohlenstoffs mit der Acetalgruppe liegt in der bekannten Reaktionsträgheit des Halogens von halogenierten Acetalen vor, das in gleicher Weise seine Restvalenzen innerhalb des Moleküls festgelegt hat.

Läßt man nun Halogenwasserstoff auf das Maleinacetal einwirken, so wird sicher in Übereinstimmung mit den angeführten Erfahrungen zunächst an der Doppelbindung noch keine Addition erfolgen. Dagegen wird nach allem, was über die Addition von Halogenwasserstoff an Äther unter Bildung von Oxoniumsalzen im Allgemeinen und über die Säureempfindlichkeit der Acetale im Besonderen bekannt ist, sich derselbe so gleich am Äthersauerstoff der Acetalgruppe anlagern.

Ob dann eine derartige Addition an einer oder sofort an beiden Acetalgruppen erfolgt, ob weiterhin das primär ent-

1) B. 45, 1742.

2) B. 54, 473, Anmerkung 1.

stehende Oxoniumsalz unter den vorliegenden Bedingungen unter Methylalkoholabspaltung in einen halogenierten Äther übergeht, ist zunächst von geringerer Bedeutung, soll aber des allgemeinen Interesses wegen gelegentlich noch durch besondere Versuche geprüft werden. Auf alle Fälle ist durch diese erste Einwirkung des Halogenwasserstoffs auf die Acetalgruppe deren hemmender Einfluß auf die Kohlenstoffdoppelbindung aufgehoben und es kann nun die Bildung des normalen Additionsproduktes da erfolgen.

Für die Halogenwasserstoffaddition wurde Bromwasserstoff verwendet, da die Bromverbindungen immer den Chlorderivaten die leichtere Austauschbarkeit des Halogens voraushaben und andererseits die Anwendung von Jodwasserstoff wegen der Gefahr einer Reduktion etwa frei werdender Aldehydgruppen nicht ratsam erschien. Die Anlagerung von Bromwasserstoff ging in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen sehr leicht vor sich und es konnte nach dem Bromgehalt des rohen Bromsuccinacetals eine Ausbeute bis zu 84% berechnet werden.

Als besonders günstig erwies sich bei der Herstellung des Bromsuccinacetals die Vorsicht, den Überschuß an Bromwasserstoff nicht in der allgemein üblichen Weise durch Neutralisation zu binden, sondern durch Umsetzung mit Orthoameisensäuremethylester zu entfernen. Der Orthoesterüberschuß wirkt dabei gleichzeitig acetalisierend¹⁾ auf durch den Bromwasserstoff freigemachten Aldehyd oder führt den bromierten Äther, dessen Bildung nach den vorstehenden Erwägungen möglich ist, in das Acetal zurück.

Die Methode, Halogenwasserstoff aus nicht wässrigen Lösungen durch Umsetzen mit Orthoameisensäureester zu entfernen, anstatt ihn, wie üblich, durch Neutralisieren mit Kalium- oder Kalziumkarbonat oder bestenfalls tertiären Aminen zu binden, wird wohl auch anderweitig von Nutzen und einer

1. Claisen, B. 31, 1010.

vielseitigen Anwendbarkeit fähig sein können, da die Reaktion vollkommen, ein Alkalisichwerden aber gleichzeitig ausgeschlossen ist. Auch wird bei der Reaktion, wie bei der Neutralisation mit tertiären Aminen kein Wasser gebildet; vorhandenes Wasser wird sogar unter dem Einfluß der zunächst sauren Reaktion ebenso wie der Halogenwasserstoff durch Umsetzung mit dem Orthoester entfernt. Als Endprodukte der Umsetzung liegen schließlich nur Alkylformiat, Alkylhalogenid und Alkohol vor und können nebst etwaigem Orthoesterüberschuß leicht und vollständig durch Destillation, gegebenenfalls im Vakuum schon bei Zimmertemperatur entfernt werden.

Das Monobrombernsteinsäurealdehydtetramethylacetal (im folgenden kurz als Bromacetal bezeichnet) wurde nicht in reiner Form isoliert, da zunächst nur für seine Umsetzungsprodukte Interesse vorlag. Eine Reinigung durch fraktionierte Destillation im Vakuum scheint übrigens nach den vorliegenden Erfahrungen wegen der ziemlich in der Nähe liegenden Siedepunkte des Maleinacetals und in geringer Menge vorhandener Nebenprodukte schwierig.

Der Ersatz des Broms im Bromacetal durch die Aminogruppe wurde durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak in großem Überschuß (60 Mol) bewirkt. Der Vorgang verläuft langsam und mit schlechter Ausbeute. Die Hauptmenge des Bromacetals wurde immer in Maleinacetal zurückverwandelt. Neben dem Maleinacetal entstand noch ein brom- und stickstoffreies Acetal von etwas höherem Siedepunkt, das sich schwer von diesem trennen läßt, und über dessen Zusammensetzung infolgedessen noch keine Gewißheit besteht.

Versuche, durch Zusatz von Jodkalium, Jodnatrium oder Cuprojodid den Brom austausch zu beeinflussen¹⁾, ergaben keine Verbesserung, da, wie in einem Nebenversuch geprüft wurde, das Bromacetal auch bei lange dauerndem Erhitzen mit einem großen Überschuß von Jodnatrium sein Brom nicht in nachweisbarer Menge gegen Jod austauscht.

1) Wohl, B. 39, 1951.

Während durch Ammoniak aber immerhin noch etwas über ein Drittel des angewandten Bromacetals in ein Amino-derivat übergeführt werden konnte, verlief die Umsetzung der Bromverbindung mit Trimethylamin in Methylalkohol quantitativ im Sinne einer Bromwasserstoffabspaltung unter Rückbildung des Maleinacetals und bei Verwendung von verflüssigtem Dimethylamin konnte neben Maleinacetal nur eine Spur von stickstoffhaltigem Acetal gefaßt werden. Lediglich durch Behandlung mit wasserfreiem Piperidin in großem Überschuß ließ sich noch eine nennenswerte Austauschreaktion erzielen und es konnten so aus dem Bromacetal etwa 15% der theoretischen Ausbeute an Piperidinosuccinacetal gewonnen werden.

Wie bei der Herstellung des Asparaginacetals wirkte auch bei diesem Umsatz eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur günstig. Der Brom austausch nimmt bei tieferer Temperatur gegenüber der Bromwasserstoffabspaltung zu.

Die in den angeführten Versuchen beobachtete und mit den allgemeinen Erfahrungen wohl im Einklang stehende geringe Beweglichkeit des Broms im Bromsuccinacetal zeigte sich weiterhin auch darin, daß weder mit aktiviertem Magnesium eine Organomagnesiumverbindung herzustellen noch durch Erhitzen mit Silberacetat ein Ersatz des Broms herbeizuführen war.

Das Amidobernsteinsäuredialdehydtetramethylacetal (Asparaginacetal) wurde rein über das Oxalat gewonnen. Es wurde von ihm das schön kristallisierte Platinchloriddoppelsalz, die kristallisierte Benzoylverbindung und durch Methylierung das ebenfalls kristallisierte Chlorid des Trimethylasparaginacetals hergestellt und analysiert.

Für die Spaltung des Asparaginacetals, das gegen verdünnte Säuren relativ beständig ist, wurde die Methode von E. Fischer mittels conc. Salzsäure in der Kälte als die zweckmäßigste erkannt. Der Sirup des salzsauren Dialdehyds war nicht zur Kristallisation zu bringen, ebensowenig kristallisierte

das Platindoppelsalz desselben erkennbar. Ein Dioxim und ein Disemicarbazon konnte nicht isoliert werden, da die fraglichen Substanzen sich infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse nicht von dem überschüssigen Hydroxylamin- bzw. Semicarbazidchlorhydrat trennen ließen. Dagegen konnte die Frage, ob der freie Dialdehyd oder dessen mögliches Kondensationsprodukt zu einem Dihydropyrazindiacetaldehyd vorlag, durch Herstellung eines kristallisierten bis-p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrats eindeutig zugunsten des nicht kondensierten Asparagindialdehyds geklärt werden.

Der freie Aminodialdehyd konnte nicht isoliert werden. Seine wässrige Lösung schied nach wenigen Stunden ein Kondensationsprodukt des Aldehyds in gallertigen Flocken ab.

Die bei der Spaltung des Piperidinosuccinacetals und des Trimethylasparaginacetal-chlorids enthaltenen salzsauren Dialdehyde kristallisierten nicht. Vom Piperidinosuccindialdehyd wurde das Platinchloriddoppelsalz und das bis-p-Nitrophenylhydrazon-chlorhydrat hergestellt.

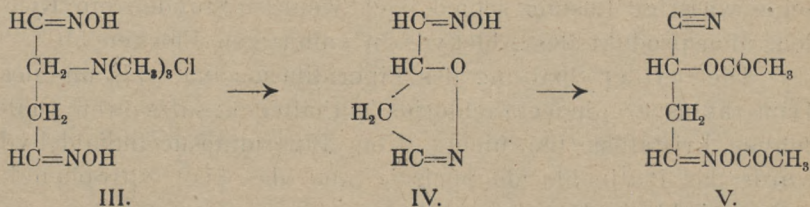
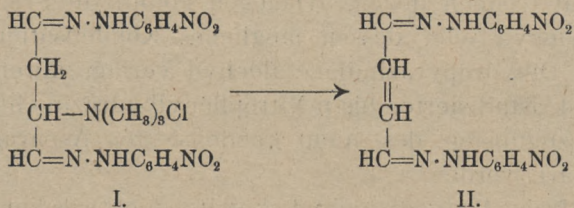
In durchaus andersartiger Weise verliefen dagegen Versuche, aus dem Trimethylasparagindialdehyd-chlorid das Nitrophenylhydrazon und das Dioxim herzustellen. In beiden Fällen spaltete sich die Trimethylammoniumgruppe ab. Anstelle des dem angewandten Acetal entsprechenden Nitrophenylhydrazon-chlorids (I) konnte rein nur Maleindialdehyd-bis-p-nitrophenylhydrazon (II) isoliert und durch Vergleich mit der aus dem Maleinacetal gewonnenen Verbindung identifiziert werden.

Anstelle des Dioxims (III) entstand eine Verbindung $C_4H_6O_2N_2$, die mit dem Maleindialdoxim von Wohl und Mylo¹⁾ und dem vermutlichen Fumardialdoxim von Marquis²⁾ isomer, aber von beiden Substanzen durch ihre Eigenschaften charakteristisch verschieden ist. Ihre Konstitution wurde als das innere Anhydrid des Äpfelsäuredialdoxim, als Isoxazolin-aldoxim (IV) angenommen. Beim Erwärmen dieser Verbindung

1) B. 45, 1755.

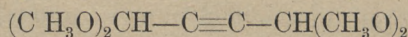
2) A. ch. [8] 4. 239. (1905).

mit Essigsäureanhydrid geht die Aldoximgruppe in die Nitrilgruppe über und der Isoxazolinring wird unter Anlagerung eines Moleküls Essigsäureanhydrid zu einer Diacetylverbindung $C_8H_{10}O_4N_2$ (V) gespalten.



EXPERIMENTELLER THEIL.

Acetylendialdehydtetramethylacetal.



In der dieser Arbeit voraufgegangenen Diplomarbeit war festgestellt worden, daß sich das Acetylendialdehydtetramethylacetal im Gegensatz zu der von Wohl und Mylo¹⁾ beschriebenen Herstellung von Acetylenäthylacetal nicht durch Umsetzung von Acetylendimagnesiumdibromid mit Orthoameisensäuretrimethylester in Gegenwart von Äther bei dem Siedepunkt desselben gewinnen läßt. Es wurde dagegen schließlich mit einer Ausbeute bis zu 66 % der theoretischen erhalten, als die Acetylenmagnesiumverbindung mit überschüssigem Orthoester auf 100° erhitzt und dabei der Äther abdestilliert wurde. Aus dem vom überschüssigen Orthoester durch Abdestillieren im Vakuum befreiten pulverigen Reaktionsprodukt konnte das gebildete Acetal nicht in der gewohnten Weise isoliert werden, da nach dem Zersetzen mit Eis und Ammonacetat ein Ausäthern infolge der Bildung von viel schwarzen Schmierem unmöglich war. Die Wasserdampfdestillation, der das Gemisch dann unterworfen wurde, aber lieferte das Acetal begreiflicherweise nur mit ziemlichen Verlusten. Es wurde deshalb das Acetal zunächst direkt aus dem pulverigen Produkt durch Destillation im Hochvakuum zu erhalten gesucht. Trotzdem der Siedepunkt der gesuchten Substanz im Hochvakuum schon bei ca. 40° liegt, konnten so jedoch, obgleich bis 125° (beginnende Zersetzung) erhitzt wurde, nur etwa 50 % des gebildeten Acetals gefaßt werden, da dasselbe offenbar nicht frei, sondern als Anlagerungsprodukt mit den gebildeten Magnesiumverbindungen vorliegt. Von dem

1) B. 45. 339.

Gedanken ausgehend, daß in einem solchen ätheratähnlichen Produkt das Acetal durch Äther ersetzbar sein und durch einen großen Ätherüberschuß allmählich vollständig in Freiheit gesetzt werden müßte, wurde in einem zweimaligen Auskochen mit gewöhnlichem Äther der bequemste Weg für seine Isolierung gefunden. Obgleich durch die Behandlung mit Äther allein bereits vollständige Extraktion des Acetals möglich war, wurde bei späteren Versuchen immer zugleich 1 Mol Wasser pro Mol angewandtes Magnesium zugesetzt, da dadurch die Magnesiumverbindungen ihre feinpulverige Struktur verloren und leichter dekantiert und abfiltriert werden konnte. Die Herstellung des Acetylenacetals gestaltet sich nach den gewonnenen Erfahrungen am besten folgendermaßen:

In die aus 25 g Magnesium und 109 g Bromäthyl in 400 ccm Äther bereitete Lösung von Äthylmagnesiumbromid wird nach dem Abgießen von den ungelöst gebliebenen Magnesiumresten während 24 Stunden ein langsamer^{er} Strom sorgfältig gereinigten und getrockneten Acetylens eingeleitet. Danach wird der überstehende Äther von dem dunkelgefärbten Syrup der Acetylenmagnesiumverbindung abgegossen und zu letzterem 250 g Orthoameisensäuretrimethylester unter Rühren und schwachem Kühlen mit Leitungswasser zugesetzt. Da es unmöglich ist, die entstandene grauweiße Fällung in dem Reaktionsgefäß genügend fein zu verrühren, wird eine halbe Stunde in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis der ganze Brei ein gleichmäßiges Aussehen zeigt. Der Kolben wird darauf mit einem Dreikugelrohr versehen und im Wasserbad der Äther zusammen mit wenig Orthoester abdestilliert. Das Wasserbad wird langsam bis zum Sieden des Wassers weitergeheizt. Nach einer Stunde setzt man zu dem bereits braun gefärbten Gemisch weitere 70 g Orthoester zu, schüttelt gut um und erhitzt weiter $1\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbad. Aus dem entstandenen schokoladebraunen Brei wird nun im Wasserstrahlvakuum bei abgestellter Pumpe und Kühlung der Vorlage mit Kältemischung der Überschuß des Orthoesters ab-

destilliert (140—180 g). Es hinterbleibt ein feines hellbraunes Pulver. Dieses wird mit 500 ccm gewöhnlichem Äther eine halbe Stunde am Rückflußkühler aufgeköcht, während man gleichzeitig 15—20 ccm Wasser durch den Kühler allmählich zutropfen läßt. Die Ätherlösung wird dekantiert, der Rückstand erneut mit etwa 400 ccm Äther aufgeköcht, nun an der Nutsche abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Kaliumkarbonat getrocknet und unter Zusatz von wenig Kaliumkarbonat darauf der Äther abdestilliert. Aus dem braunen Rückstand erhält man durch Destillation im Wasserstrahlvakuum zunächst unter Benutzung einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage noch 20—40 g Orthoester und dann unter 11 mm Druck und einer Heizbadtemperatur von 100—120° 40—58 g Acetylenacetal. Im Kolben hinterbleiben mehrere Gramm schwarze Schmierer. Die Ausbeute schwankt zwischen 45—66% der Theorie, auf angewandtes Magnesium berechnet. An Orthoameisensäureester werden ungefähr 150 g verbraucht. Das rohe Acetal wird mit geglühtem Kaliumkarbonat eine Stunde im Vakuum unter Rückfluß gekocht und dann erneut destilliert.

Analyse: 0,1753 g Substanz geben 0,3549 g CO₂, 0,1270 g H₂O;
 $C_8H_{14}O_4$ ber.: 55,13% C, 8,17% H,
 gef.: 55,21% C, 8,10% H.

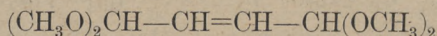
Das reine Acetylendialdehydtetramethylacetal stellt ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Öl dar. Es besitzt schwachen Acetalgeruch, der wesentlich weniger ausgeprägt ist als der des Acetylenäthylacetals. Es siedet mit geringer Zersetzung unter 767 mm bei 220—221° korr., ganz unzersetzt dagegen im Wasserstrahlvakuum unter 11 mm Druck bei 97,5° und unter 13 mm bei 101—101,5°. $D_4^{20} = 1,0328$. $n_D^{20} = 1,43447$; $n_\alpha^{20} = 1,43203$; $n_\beta^{20} = 1,44015$; $n_\gamma^{20} = 1,44419$.

In Wasser ist das Acetal nur spurenweise löslich, mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es mischbar.

Das mit Kaliumkarbonat gekochte Acetal reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht. Es wird zur Haltbarmachung mit einigen Tropfen Piperidin ¹⁾ versetzt und färbt sich dann zwar nach langem Stehen gelb bis rotbraun, ohne jedoch beim erneuten Destillieren mit Kaliumkarbonat nennenswerte Rückstände zu hinterlassen.

Gegen die Spaltung ist das Acetal merkwürdig beständig. Es läßt sich ohne große Verluste mit Wasserdampf destillieren. Beim Schütteln mit dem fünffachen Volumen n/10 Salzsäure wird es innerhalb 24 Stunden nur sehr wenig unter Gelbfärbung gelöst. Dagegen bewirkt n/1 Salzsäure in der gleichen Zeit fast völlige Lösung zu einer intensiv und eigentümlich, aber nicht scharf, riechenden gelben Flüssigkeit.

Maleindialdehydtetramethylacetal.



Die nach der Vorschrift von Wohl und Mylo ²⁾ aus 0,7 g Palladiumchlorür und 0,7 g Gummi arabikum bereitete neutrale Lösung von kolloidalem Palladium wird nach dem Dialysieren mit destilliertem Wasser auf 90 ccm verdünnt. Dann setzt man 150 ccm reinen Methylalkohol, einige Tropfen Piperidin und 60 g über Kaliumkarbonat frisch destilliertes Acetylenacetal zu und schüttelt die Lösung in einer 400 ccm fassenden Hydrierungsentente kräftig mit Wasserstoff. Die Hydrierung verläuft sehr rasch und ist bereits in weniger als einer Stunde beendet. Es erübrigt sich, den Wasserstoffverbrauch genau zu berechnen und zu kontrollieren, da die Wasserstoffabsorption praktisch vollständig aufhört, sobald alles Acetylenacetal in Maleinacetal übergegangen ist. Die beträchtliche Reaktionswärme wird durch Anlegen kleiner Eisstückchen an das in ein Tuch eingewickelte Schüttelgefäß teilweise abgeführt. Nach Beendigung der Reduktion wird der Kataly-

1) Wohl und Lange, B. 41, 3617.

2) B. 45, 340.

sator durch Versetzen mit einer Messerspitze Kaliumkarbonat und mehrstündiges Stehenlassen ausgeflockt und abfiltriert. Aus dem Filtrat wird unter Benutzung einer gut wirkenden Kolonne der Methylalkokol und ein Teil des Wassers an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Im Rückstand scheidet sich das Maleinacetal als ganz schwach gefärbtes Öl unter der wässrigen Lösung ab. Es wird mit Äther aufgenommen und das Wasser noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther mit Hilfe einer Kolonne abdestilliert. Die Vakuumdestillation des hierbei verbleibenden Rückstandes liefert sofort reines Maleinacetal. Ausbeute 92 % der Theorie.

Analyse: 0,1553 g Substanz geben 0,3110 g CO₂; 0,1261 g H₂O;

C₈H₁₆O₄ ber.: 54,50 % C, 9,16 % H,

gef.: 54,62 % C, 9,09 % H.

Das Maleindialdehyd-tetramethylacetal ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von etwas stärkerem und schärferem Geruch als das Acetylenacetal. Es siedet bei 760 mm unzer setzt bei 198—198,5° kor., unter 10 mm Druck bei 78° und unter 13 mm bei 82,5°. $D_4^{20} = 1,0047$. $n_D^{20} = 1,42817$; $n_\alpha^{20} = 1,42600$; $n_\beta^{20} = 1,43411$; $n_\gamma^{20} = 1,43842$.

In Wasser von Zimmertemperatur ist es 1:5 löslich, mit allen organischen Lösungsmitteln ist es mischbar.

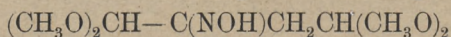
Das Maleinacetal reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht und bleibt auch beim langen Aufbewahren farblos.

Pyridazin-darstellung.

5,0 g Maleinacetal werden in 25 ccm n/10 Schwefelsäure gelöst und zur Spaltung 8 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur gelben Lösung des freien Aldehyds setzt man ohne weiteres 1,6 g Hydrazinhydrat, wobei beträchtliche Erwärmung auftritt. Die Lösung wird darauf noch eine halbe

Stunde unter Rückfluß gekocht, dann mit festem Kali gesättigt und zur Zerstörung von Spuren freien Hydrazins mit etwas Kaliumchromat versetzt. Das ausgeschiedene braune Pyridazin nimmt man mit Äther auf und äthert die Lösung noch mehrmals aus. Die Ätherlösung wird mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es destillieren zwischen 200—205° 1,8 g nur ganz schwach gelblich gefärbtes Pyridazin, das durch das zitronengelbe, bei 110° schmelzende Goldchloriddoppelsalz charakterisiert wurde. Ausbeute 80%.

Oximosuccindialdehyd-tetramethylacetal.



Man vermischt die heißen Lösungen von 7,0 g (1/10 Mol) Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm und von 2,3 g Natrium in 50 ccm absolutem Methylalkohol, kühlt durch Einstellen in Eis rasch und filtriert von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid ab. Es ist notwendig, das Verhältnis von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat recht genau einzuhalten. Besonders wirkt ein geringer Überschuß an Hydroxylaminsalz schädlich, da in diesem Fall das Produkt sich beim Versuch der Hochvakuumdestillation zersetzt. Ein merklicher Überschuß an Natriummethylat begünstigt die Bildung der Substanz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (siehe unten). Zum Filtrat werden 8,7 g (1/20 Mol) frisch über Kaliumkarbonat destilliertes Acetylenacetat gegeben und die Lösung im Einschmelzrohr oder in der Druckflasche auf 100° drei Stunden lang erhitzt (Wasserdampföfen!). Danach wird der Alkohol an der Wasserstrahlpumpe in einem bis auf 50° geheizten Wasserbad wegdestilliert, der Rückstand unter Zugabe einiger ccm verdünnter Kalilauge mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein schwach gelb gefärbter Syrup. Bei der Destillation im Hochvakuum liefert dieser unter un-

gefähr 0,2 mm Druck zwischen 48—60° 1,1 g unverändertes Acetylenacetal, dem aber in nicht faßbaren Spuren eine stark basische Substanz mit einem intensiven Geruch nach verschimmeltem Brot beigemischt ist. Die Hauptmenge destilliert bei einer Heizbadtemperatur von 110—125° unter 0,1—0,02 mm zwischen 100—115°. Ausbeute 6,6 g (74% d. Theorie). Im Kolben bleiben etwa 2 g dunkles Harz, das nach längerem Stehen fast vollständig kristallin erstarrt. Das Hydroxylamin-additionsprodukt wird durch eine zweite Destillation im hohen Vakuum rein erhalten. Dann siedet es zwischen 102—108° (Hauptmenge bei 105°) unter 0,02 mm Druck und 115° Außenheizung.

Analyse: 0,2237 g Substanz geben 0,3829 g CO₂, 0,1673 g H₂O;
 0,2974 g " " 17,1 ccm N₂, 18°, 769 mm;
 0,1730 g " " 0,7755 g AgJ;

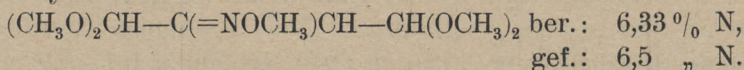
C₈H₁₇O₅N ber.: 46,34% C, 8,27% H, 6,76% N, 60,0% CH₃O,
 gef.: 46,57% C, 8,37% H, 6,82% N, 59,2% CH₃O.

Das Oximosuccinacetal stellt eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit dar. Der schwache Geruch nach verschimmeltem Brot scheint von einer in Spuren beigemischten, leichter siedenden Verunreinigung herzurühren. Das Acetal ist mit Wasser und allen organischen Lösungsmitteln mischbar, erstarrt zwar beim Abkühlen mit flüssiger Luft, aber taut bereits bei sehr tiefen Temperaturen wieder auf und kristallisiert auch bei monatelangem Stehen nicht. Erst nach langer Zeit färbt es sich schwach gelblich.

Fehling'sche Lösung wird von der Verbindung auch beim Kochen nicht reduziert, ammoniakalische Silberlösung bleibt bei Zimmertemperatur unverändert, wird aber in der Siedehitze langsam angegriffen. Natriummetall löst sich in der ätherischen Lösung der Substanz rasch unter heftiger Wasserstoffentwicklung, aus der Lösung fällt allmählich ein weißer Niederschlag. Wird nun Methyljodid zugesetzt und solange unter Rückfluß gekocht, bis der zunächst kompakt kristalline Niederschlag vollständig in ein feines Pulver von Natriumjodid



übergegangen ist ($\frac{3}{4}$ Stunden), so erhält man eine unter 0,02 mm bei 65–70° destillierende Verbindung, die wohl den Oximethyläther darstellt.



Das Oximino-acetal in wässriger Lösung nimmt frisch gefälltes gut ausgewaschenes Kupferhydroxyd reichlich unter Bildung einer tief dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit, die beim Eindunsten im Vakuum einen nichtkristallisierenden schwarzgrünen Syrup hinterläßt. Dieser ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol wiederum leicht mit der charakteristischen dunkelgrünen Farbe löslich.

Beim Oxydieren mit Permanganat in alkalisch-wässriger Lösung wird pro Mol Oximacetal eine 6 Mol Sauerstoff entsprechende Permanganatmenge verbraucht.

Nebenprodukt $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$.

Die alkalische Waschflüssigkeit von der Gewinnung des vorstehend beschriebenen Hydroxylaminadditionsprodukts liefert beim schwachen Ansäuern und Ausäthern diesen Körper. Ebenso besteht die Hauptmenge des bei der ersten Hochvakuumdestillation des Oximacetals im Kolben bleibenden Destillationsrückstands daraus. In größeren Mengen wird er erhalten, wenn man analog dem vorstehenden Versuch 3 Mol Hydroxylamin in Methylalkohol mit 1 Mol Acetylenacetal 16 Stunden auf 100° erhitzt, oder wenn man bei dem Ansatz 2:1 einen kleinen Überschuß von Natriummethylat verwendet. Dann erstarrt das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl bereits in der Wärme zum größten Teil kristallinisch. Zur Reinigung läßt man die rohen Produkte erst einige Tage kristallisieren, verrührt sie dann gründlich mit ganz wenig Wasser und sagt rasch ab. Die syrupösen Verunreinigungen befinden sich mit nur wenig der gesuchten Substanz in der wässrigen Lösung, aus der nach dem Eindunstenlassen im

Exsikkator und wochenlangem Kristallisieren noch geringe Mengen des Körpers in gleicher Weise gewonnen werden können. Durch Lösen des so erhaltenen Rohprodukts in wenig Äther, Klären der Lösung mit Tierkohle und allmähliches Fallen mit Petroläther wird eine vollkommene Reinigung erzielt.

Analyse: 5,084 mg Substanz geben 7,658 mg CO_2 , 3,008 mg H_2O ,
 0,1652 g " " 22,5 ccm N_2 , 19°, 754 mm;
 14,746 mg " " 36,177 mg AgJ;
 0,0672 g " in 0,4268 g Kampher geben 35° Schmelzpunktserniedrigung.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ ber.: 40,90% C, 6,87% H, 15,91% N, 35,2% CH_3O ,
 176 M·G
 gef.: 41,08 " C, 6,82 " H, 15,8 " N, 32,5% CH_3O ,
 180 M·G

Der Körper $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ kristallisiert in weißen glänzenden Schuppen, die bei 137,5° unzersetzt schmelzen. Er ist in Wasser und Methylalkohol beträchtlich, in Äther sehr leicht löslich. In Benzol löst er sich nur in der Siedehitze wenig, in Petroläther gar nicht.

Die wässrige Lösung der Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber tritt kräftige Reduktion und Spiegelbildung ein. In konzentrierter Alkalilauge ist die Substanz leichter als in Wasser löslich und kann dieser Lösung durch Äther nicht entzogen werden. Die scheint also Säurecharakter zu besitzen; doch ist dieser so außerordentlich schwach, daß selbst eine Titration mit Phenolphthalein als Indikator unmöglich ist. Die ersten Tropfen Alkali bewirken zwar nur eine kaum merkliche Rötung, doch schon wenn $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Mol Kalilauge in der Lösung vorhanden sind, erscheint dieselbe gegen Phenolphthalein alkalisch.

Substanz $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$.

2 g der Substanz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ werden in 20 ccm conc. Salzsäure von Zimmertemperatur eingetragen. Beim Umschütteln

erfolgt rasch Lösung unter Gelbfärbung. Nach kurzer Zeit entsteht ein sehr fein kristalliner Niederschlag, der sich bei weiterem Schütteln im Verlauf einer halben Stunde wieder löst. Die Lösung wird dann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und festem Kali eingedunstet. In gleicher Weise kann man auch die Ausgangssubstanz in wenig conc. Salzsäure unter kurzem Aufkochen lösen und diese Lösung im Vakuum eindunsten. Immer werden neben wenig kaum gefärbtem Harz weiße, bandförmige Kristallnadeln erhalten. Diese können sowohl durch Auflösen in Äther, Entfärben der Lösung mit Tierkohle und Fällen mit Petroläther als auch durch Umkristallisieren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt werden.

Analyse: 12,980 mg Substanz geben 20,260 mg CO₂, 4,124 mg H₂O,
 5,768 mg " " 1,273 ccm N₂, 22°, 756 mm,
 C₄H₄O₂N₂ ber.: 42,86% C, 3,60% H, 25,01% N,
 gef.: 42,57 " C, 3,56 " H, 24,90 " N.

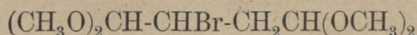
Der Körper kristallisiert in weißen Schuppen aus Äther-Petroläther oder in prismatischen aus wässrigen Lösungen. Beide Formen schmelzen bei 151°. Er löst sich sehr leicht in Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol und heißem Wasser, beträchtlich in heißem Benzol, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser und kaltem Benzol, gar nicht in Petroläther. Bei Atmosphärendruck sublimiert die Substanz unter teilweiser Zersetzung, im Wasserstrahlvakuum kann sie von 100° an unzeretzt sublimiert werden.

Verdünnte und conc. Salzsäure lösen die Verbindung in der Kälte ebensowenig wie reines Wasser. Dagegen tritt mit ganz verdünnter Kalilauge bereits leicht Lösung ein. Diese Lösung läßt sich sogar ohne stärkere Zersetzung kurze Zeit zum Sieden erhitzen. Beim Ansäuern fällt aus diesen Lösungen in verdünntem Alkali die unveränderte Ausgangssubstanz in sehr feinen Nadeln. Durch einen Überschuß von conc. Kalilauge tritt bereits in der Kälte vollkommene Veränderung der

Substanz unter Bildung einer gelb gefärbten Lösung ein und beim Ansäuern fällt dann kein Niederschlag mehr.

Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, kräftig dagegen beim Erwärmen. Die durch Zersetzen mit conc. Kalilauge erhaltene Lösung reduziert ammoniakalisches Silberoxyd bereits in der Kälte momentan.

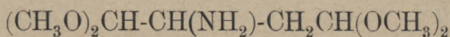
Monobromsuccindialdehyd-tetramethylacetal.



20 g Maleinmethylacetal werden in 30 ccm trockenem Äther gelöst und in die Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalzkältemischung Bromwasserstoffgas eingeleitet. Der Bromwasserstoff wird durch katalytische Vereinigung von Brom und Wasserstoff über einen Platinkontakt gewonnen. Der dem so hergestellten Bromwasserstoff beigemischte überschüssige Wasserstoff verhindert das Zurücksaugen der Ätherlösung in den Entwickler und bewirkt gleichzeitig ein stetiges Rühren des Reaktionsgemisches. Sobald der Bromwasserstoff nicht mehr vollständig absorbiert wird, was bei der üblichen Dimension des Katalysatorrohres in etwa 2 Stunden der Fall ist, wird aus der nun sehr tief violettrot gefärbten Lösung an der Wasserstrahlpumpe während einer Viertelstunde ein Teil des gelösten Bromwasserstoffüberschusses abgesaugt. Unter starkem Kühlen und Umschütteln versetzt man nun mit 20 ccm abs. Methylalkohol und portionsweise mit 80 ccm gut gekühltem Orthoameisensäuretrimethylester. Nun wird zunächst im Wasserbad bei gewöhnlichem Druck bis etwa 70° Methylbromid, Methylformiat, Äther und ein Teil des Methylalkohols, dann bis 70° Heiztemperatur im Wasserstrahlvakuum unter Kühlung der Vorlage mit Kältemischung der überschüssige Orthoester abdestilliert. Es hinterbleibt, neben einer Spur festem Piperidinhydrobromid, das von dem dem Maleinacetal zur Konservierung zugesetzten Piperidin herrührt, 30 g einer schwach braunrot

gefärbten Flüssigkeit von rd. 25 % Bromgehalt (entsprechend 80—84 % der theoretischen Brommenge), die noch schwach nach Orthoameisensäureester riecht. Aus dem rohen, mit etwas geglühtem Kaliumkarbonat versetzten Bromacetal destilliert bei 11 mm Druck und 125° Heizbadtemperatur zwischen 112—115°, bezw. bei 1—1,5 mm Druck zwischen 66—76° ohne irgendwelche charakteristischen Stufen eine farblose Flüssigkeit mit einem schwachen Geruch nach organischen Halogenverbindungen, die wesentlich schwerer als Wasser ist und sich in diesem nicht löst.

Amidobernsteinsäuredialdehyd-tetramethylacetal.



Das in der vorstehend beschriebenen Weise aus 30 g Maleinacetal bereitete rohe Bromacetal wird nach dem Abdestillieren des Orthoameisensäureesters in 250 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung bei der Temperatur von Eis-Kochsalzkältemischung mit Ammoniakgas gesättigt. Es werden 115 bis 120 g Ammoniak aufgenommen. Dann wird in einer absolut dicht verschließbaren, hochdruckfesten Eisenbombe von 500 ccm Fassungsvermögen, welche vor der Füllung ebenfalls in Kältemischung gut gekühlt ist, 90 Stunden im siedenden Wasserbad oder Wasserdampföfen erhitzt. Danach wird die Bombe vor dem Öffnen wiederum längere Zeit in Kältemischung gekühlt. Von dem nur schwach braun gefärbten Bombeninhalte destilliert man unter Anwendung eines kleinen Fraktionieraufsatzes Ammoniak und Methylalkohol fast vollständig ab. Den verbleibenden Rückstand übergießt man mit Äther und gibt etwas conc. Kalilauge und festes Ätzkali zu. Nach gründlichem Umschütteln gießt man die Ätherlösung von der durch ausgefallenes Bromkalium breiig gewordenen Lauge ab und schüttelt diese noch zweimal mit Äther aus. Aus den vereinigten Ätherauszügen wird unter Zusatz von etwas geglühtem Kaliumkarbonat der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 11 mm Druck

ausdestilliert. Zwischen 85—112° bei einer maximalen Heizbadtemperatur von 140° werden 28—29 g Destillat erhalten. Im Kolben hinterbleibt ca. 1 g eines dicken braunen Öls. Zum Destillat wird das gleiche Volumen Wasser, dem etwas Methylorange zugesetzt ist, gegeben und unter Kühlung mit Eis solange gepulverte Oxalsäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis das Methylorange eine deutlich saure Reaktion anzeigt. Dann schüttelt man die saure Lösung dreimal gründlich mit Äther aus und macht sie durch Einwerfen eines großen Überschusses von festem KOH stark alkalisch. Unbekümmert um das ausfallende Kaliumoxalat äthert man nun erschöpfend aus. Aus der farblosen Ätherlösung siedet man den Äther ab und destilliert das hinterbleibende Öl im Vakuum. Es siedet bei 10 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf von 108—110° und stellt reines Asparagindialdehydacetal dar. Ausbeute 30—32% der Theorie, auf Maleinacetal berechnet.

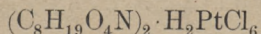
Analyse: 6,372 mg Substanz geben 0,398 ccm N₂, 20°, 766 mm
 0,1635 g " " 0,2987 g CO₂, 0,1440 g H₂O,
 C₈H₁₉O₄N ber.: 49,70% C, 9,91% H, 7,25% N,
 gef.: 49,83 % C, 9,85 % H, 7,20 % N.

Das Asparagindialdehydtetramethylacetal ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, für das Aminoacetal charakteristischem Geruch. $D_{20}^4 = 1,0334$;

$$n_D^{20} = 1,43507; n_{\alpha}^{20} = 1,43284; n_{\beta}^{20} = 1,44024; n_{\gamma}^{20} = 1,44448.$$

Mit Wasser und den organischen Lösungsmitteln ist es mischbar. Beim Vermischen mit Wasser tritt fühlbare Erwärmung auf, die wässrige Lösung rötet Phenolphthalein kräftig. Gegen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung ist es immer vollkommen indifferent. Auch bei sehr langem Aufbewahren bleibt es unverändert farblos.

Platinchloriddoppelsalz des Asparagindialdehyd-acetals.

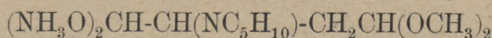


0,4 g Asparaginacetal in 2 ccm abs. Methylalkohol werden zu einer Lösung von 0,4 g $PtCl_4$ in 4 ccm ca. fünffach normaler absolut methylalkoholischer Salzsäure gegeben. Es fällt zunächst, auch beim Stehen in Kältemischung, kein Niederschlag. Man versetzt mit dem doppelten Volumen abs. Äthers. Dabei entsteht eine fein kristalline Fällung, die nach kurzem Stehen abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Sie wird in wenig Methylalkohol aufgelöst und mit Äther erneut gefällt.

Analyse: 8,382 mg Substanz geben 7,370 mg CO_2 , 3,842 mg H_2O ,
7,678 mg " " 1,188 mg Pt, 2,062 mg Pt,
 $C_{16}H_{40}O_8N_2PtCl_6$ ber.: 24,11% C, 5,06% H, 24,51% Pt,
gef.: 23,98 " C, 5,13 " H, 24,49 " u. 24,61% Pt.

Das gelbe Platindoppelsalz des Asparaginacetals kristallisiert schön in mikroskopisch kleinen, schiefen Plättchen, die scharf bei $150,5^\circ$ unkorrigiert unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Methylalkohol sehr leicht, in Äthylalkohol etwas weniger, und in Wasser schwer löslich. Äther löst es nicht.

Piperidinosuccindialdehyd-tetramethylacetal.



Das aus 20 g Maleinacetal hergestellte rohe Bromacetal wird mit 180 g (20 Mol) reinem Piperidin 110 Stunden auf 70° erhitzt. Nach 12 Stunden tritt bereits eine merkliche Abscheidung von Piperidinhydrobromid in feinen Nadeln auf, die sich nur langsam vermehrt. Um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, wird zuletzt noch 1—2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit dem gleichen Volumen abs. Äther, filtriert vom ausgeschiedenen Salz ab und wäscht dieses auf dem Filter mit etwas Äther nach. Aus dem Filtrat wird zunächst bei gewöhnlichem Druck der Äther, dann

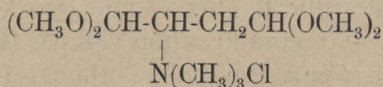
im Wasserstrahlvakuum unter Zusatz von etwas geglühtem Kaliumcarbonat und Kühlung der Vorlage in Kältemischung das Piperidin abdestilliert. Bei 13 mm Druck fängt man hierauf zwischen 85—95° eine Fraktion von ca. 10 g auf, die neben Maleinacetal noch wenig Piperidin enthält. Unbekümmert um die bei 105° plötzlich rasch ansteigende Siedetemperatur wird jetzt bis zu einer Heizbadtemperatur von 170° der Rückstand in eine zweite Vorlage destilliert. Diese Fraktion wird mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und nach Zugabe von einigen Eisstückchen und einigen Tropfen Methylorangelösung solange mit kleinen Portionen n/1 Salzsäure versetzt, bis die saure Reaktion auch nach kräftigem Umschütteln erhalten bleibt. Nun setzt man noch etwas Äther zu und äthert möglichst rasch zweimal gründlich aus. Die wässrige Lösung wird darauf mit viel festem Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und ebenfalls zweimal ausgeäthert. Die gelbbraune Ätherlösung gibt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat ein gelbes Öl, das ohne Vor- und Nachlauf bei 142—145° unter 14 mm Druck siedet.

Analyse: 0,1647 g Substanz geben 0,3615 g CO₂, 0,1523 g H₂O,
 0,1442 g „ „ 6,6 ccm N₂, 17°, 758 mm;

C₁₃H₂₇O₄N ber.: 59,72% C, 10,42% H, 5,36% N,
 gef.: 59,86 „ C, 10,35 „ H, 5,28 „ N.

Das Piperidinosuccinacetal ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem etwas an Piperidin erinnernden Geruch. Es siedet bei 144—145° unter 14 mm Druck. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, mit allen organischen Lösungsmitteln mischt es sich in jedem Verhältnis. Die wässrige Lösung rötet Phenolphthalein kräftig. Beim langen Aufbewahren färbt sich das Acetal gelb.

Chlorid des Trimethylasparagindialdehyd-tetramethylacetal.



5 g Asparaginacetal (1/40 Mol) und 4,2 g Kaliumhydroxyd (3/40 Mol) werden in 30 ccm Wasser gelöst, 14,0 g Methyljodid (4/40 Mol) zugesetzt und eine Stunde im Wasserbad zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Das unveränderte Jodmethyl wird hierauf abdestilliert und zu der wässrigen Lösung festes Kali in großem Überschuß zugesetzt. Das quartäre Jodid scheidet als gelbe konzentrierte Lösung über der Lauge und dem ausfallenden Kaliumjodid ölig ab. Nun wird zur Reinigung das ganze Gemisch zweimal mit Äther, der das quartäre Acetaljodid nicht löst, ausgeschüttelt, darauf letzteres mit 30 ccm Chloroform aufgenommen und die Kalilauge nochmals mit 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen filtriert man über Asbest und entzieht ihnen durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20 ccm Wasser die gesuchte Verbindung. Die wässrige Lösung, die neutral reagiert, wird mit einer Spur Soda und dem aus 10 g Silbernitrat frisch gefällten und gut ausgewaschenen Silberchlorid zusammen während einer Stunde kräftig geschüttelt. Danach ist die Jodreaktion in der Lösung verschwunden. Man filtriert von den Silberhalogeniden ab und dunstet im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure ein. Es hinterbleibt ein farbloser Syrup, der bald teilweise zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Erst nach wochenlangem Stehen und zeitweiligem Verteilen der Masse mit dem Glasstab erhält man das gesamte Produkt vollkommen trocken. Durch Verreiben des anfänglichen Kristallbreis mit Äther erhält man rasch ein feines Kristallpulver von ziemlicher Reinheit, das nach eintägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure bei 113–115° schmilzt. Zur vollständigen Reinigung löst man das ganz trockene Material in sehr wenig reinem Chloroform und versetzt nach dem Klären mit Tierkohle und Filtrieren mit soviel

$C_{22}H_{52}O_8N_2PtCl_6$ ber.: 29,99% C, 5,95% H, 22,17% Pt,
 gef.: 30,21 „ C, 6,16 „ H, 22,25 u. 22,15% Pt.

Das Platinchloriddoppelsalz stellt hellgelbe feine Schuppen dar, die bei 148–150° zu einer orangegelben, sich langsam zersetzenden Flüssigkeit schmelzen. Es ist sehr leicht in kaltem Wasser und siedendem Methylalkohol, kaum dagegen in kaltem Methylalkohol und siedendem Äthylalkohol löslich.

Spaltung des Asparaginacetals.

Die Spaltung der Acetalgruppen im Asparaginacetal wurde zunächst mit verdünnter wässriger Oxalsäure versucht. In einer Lösung, die 1,1 Mol Oxalsäure auf 1 Mol Acetal enthielt (gegen Lackmus kräftig sauer), trat selbst nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur keine merkliche Spaltung ein. Das Acetal konnte durch starke Kalilauge unverändert wieder abgeschieden werden. Als auf 1 Mol Acetal 1,1 Mol Oxalsäure verwendet wurden (10% Überschuß über das saure Salz), färbte sich die Lösung nach wenigen Stunden gelb, dann braunrot und nach 24 Stunden waren beträchtliche Mengen schwarze Flocken aus der nun schwarzen Flüssigkeit ausgefallen und das Ausgangsmaterial vollständig zersetzt.

Mit verdünnter (n/10) Salzsäure verlief die Spaltung bei Zimmertemperatur ebenfalls außerordentlich langsam. Es wurden 1,93 g Acetal (1/100 Mol) in 11 ccm n/1 Salzsäure gelöst, auf 14 ccm aufgefüllt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, später auf 50° erwärmt. Je 1 ccm der Lösung wurde zum Vergleich mit 1 ccm conc. Salzsäure bei Zimmertemperatur 3 und 6 Stunden belassen. Zur vergleichswisen Bestimmung des frei gewordenen Aldehyds wurde je 1 ccm der Ursprungslösung mit 80 ccm Fehling'scher Lösung gekocht, das gebildete Kupferoxydul mit heißer Ferrisulfat-Schwefelsäurelösung aufgenommen und mit n/10 Permanganat titriert.

24 Std.	in n/10 Salzsäure,	Zimmertemperatur	5,9 ccm Perm.
2×24	„ „ „ „	„	9,0 „ „

wie vorher, dann 3 Stunden auf 50°	10,2 ccm Perm.
" " " 6 " " "	12,5 " "
mit conc. Salzsäure 3 Std. Zimmertemperatur	15,1 " "
" " " 6 " " "	15,0 " "

Die auf 50° erwärmte Lösung war bereits durch geringe Zersetzung intensiv gelb gefärbt. Die vollständige Spaltung ohne Zersetzung des Dialdehyds wurde schließlich immer mit conc. Salzsäure bei 0° durchgeführt.

1,0 g Asparaginacetal werden mit 1 ccm Wasser versetzt und tropfenweise unter Umschütteln zu 6 ccm conc. in Kältemischung gekühlter Salzsäure gegeben. Nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen in Eis wird die kaum gefärbte Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und gepulvertem Kaliumhydroxyd eingedunstet. Es hinterbleibt ein zunächst nur ganz schwach bräunlich gefärbter Syrup, der noch stark nach Salzsäure riecht und ohne zu kristallisieren zu einem hygroskopischen, hellbraunen Harz eintrocknet. Das Produkt reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen kräftig. Es löst sich außerordentlich leicht in Wasser, beträchtlich in Methylalkohol, nicht dagegen in Äthylalkohol, Aceton, Äther, Pyridin, Chloroform und Benzol.

Eine verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Dialdehyds, die infolge eines geringen Gehalts an im Vakuum nicht vollständig entfernbare Salzsäure noch sauer reagierte, veränderte beim zweitägigen Stehen bei Zimmertemperatur ihr Reaktionsvermögen nicht. Die hellbraune Farbe der anfänglichen Lösung dunkelte nur wenig nach, die Flüssigkeit blieb klar. Als die Lösung mit der auf das Gesamtchlor (Silbertitration) berechneten Menge conc. Sodalösung versetzt wurde, entstand zunächst eine ebenfalls ganz klare schwach alkalisch reagierende Lösung von unverändertem Permanganatit. Durch oftmaliges Ausschütteln mit Äther konnte hieraus kein Aldehyd gewonnen werden. Nach einigen Stunden wurde die Lösung des freien Amidodialdehyds dickflüssig und opalisierend trüb, nach 12 Stunden schied sie voluminöse

Flocken eines braun gefärbten Gelbs ab. Mit diesem Kondensationsprodukt wurden die drei charakteristischen Eiweißreaktionen versucht. Die Biuretprobe verlief negativ. Beim Erwärmen mit Millon's Reagenz und mit conc. Salpetersäure trat Zersetzung und Dunkelfärbung ein.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat, bezw. Hydroxylamin, sowie mit Semicarbazidchlorhydrat + Natriumacetat lieferte der salzsaure Dialdehyd auch in sehr conc. Lösung keine Niederschläge. Beim Eindunsten der Reaktionsgemische im Vakuumexsikkator wurde im ersten Falle ein sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzender Sirup und mit Semicarbazid eine bräunliche amorphe Masse erhalten, aus der sich durch Umkristallisierungsversuche mit Wasser und Alkohol nur undefinierbare amorphe Körper gewinnen ließen.

Salzsaures bis-p-Nitrophenylhydrazon des Asparagindialdehyds.

Der aus 1,0 g Asparaginacetal in vorstehend beschriebener Weise erhaltene salzsaure Dialdehyd wird in wenig Wasser aufgenommen und mit einer filtrierten Lösung von 1,7 g p-Nitrophenylhydrazin in 12 ccm n/1 Salzsäure versetzt. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung eines dicken gelben Niederschlags, der bald die ganze Flüssigkeit breiig erfüllt. Nach 24stündigem Stehen hat sich die Fällung in mikroskopische, schmale lanzettliche Nadeln verwandelt und abgesetzt. Man filtriert nun, wäscht zunächst mit etwas sehr verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gründlich und schließlich mit etwas Alkohol nach, bis dieser fast farblos abläuft. Die Ausbeute (2,1 g) entspricht fast der theoretischen (2,2 g). Das Rohprodukt wird aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert.

Analyse: 6,004 mg Subst. geben 9,900 mg CO₂, 2,436 mg H₂O,
 5,976 mg " " 9,892 mg CO₂, 2,448 mg H₂O.
 4,979 mg " " 0,967 ccm N₂, 21°, 780 mm,
 8,338 mg " " 2,864 mg AgCl;

$C_{16}H_{18}O_4N_7Cl + H_2O$	ber.:	45,10%	C,	4,74%	H,	23,03%	N,	8,33%	Cl;
	gef.:	44,97	„ C,	4,54	„ H,	22,68%	N,	8,48%	Cl;
		45,12	„ C,	4,58	„ H.				

Das Mol Wasser, das nach den vorliegenden Analysen der Substanz anhaftet, läßt sich durch intensivstes Trocknen nicht entfernen. Bei einer einstündigen Behandlung im Pregl'schen Mikro-Exsikkator bei 130° war die Substanz ohne nennenswerten Gewichtsverlust (0,9%) in ein violettrotes Produkt übergegangen.

Die Verbindung stellt im Rohzustand ein feines gelbes Pulver dar, das sich allmählich dunkel- bis braungelb färbt. Durch kurzes Aufkochen mit wenig Alkohol kann sie dann wieder von den oberflächlichen färbenden Zersetzungsprodukten befreit werden. Aus Methylalkohol kristallisiert sie beim ruhigen Stehen in schön ausgebildeten gelben Kristallkörnern. Bei der Schmelzpunktsbestimmung beginnt sich die Substanz von 150° an dunkler zu färben, bei 160° ist sie braun, von 170 – 175° wird sie violett, ohne daß die einzelnen Kristalle ihren Glanz verloren haben. Bei ungefähr 190° zeigt sich die beginnende Zersetzung durch einen braunen Beschlag an der Innenwand der Schmelzpunktskapillare an. Vollständige Zersetzung tritt bei 240 – 242° unter Aufschäumen und Bildung einer schwarzen Schmelze ein.

Das Nitrophenylhydrazon des Asparagindialdehyds ist unlöslich in Wasser, Aceton, Äther, Benzol, kaltem Pyridin und kaltem Eisessig, spurenweise löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol. In heißem Äthylalkohol löst es sich merklich, besser noch in siedendem Methylalkohol. Von heißem Pyridin wird etwas unter Zersetzung gelöst, ebenso von siedendem Eisessig. Aus der orangefarbenen Lösung aus heißem Eisessig scheiden sich beim Abkühlen tiefrote Kristallwäzchen ab.

Spaltung des Piperidinosuccinacetals.

In 6 ccm in Kältemischung befindliche konzentrierte Salzsäure wird tropfenweise 1,3 g reines Piperidinoacetal eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort deutlich braun. Nach dreistündigem Stehen bei -15° wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und festem Kali eingedunstet. Es hinterbleibt ein brauner, nicht kristallisierender Sirup, der sich leicht in Wasser löst und Fehling'sche Lösung beim Kochen stark reduziert. Die wässrige Lösung des salzsauren Dialdehyds gibt mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat das

bis-Nitrophenylhydrazon des Piperidinosuccindialdehydchlorhydrats.

Dieses fällt sofort als orangegelber flockiger Niederschlag, der nach wenigen Stunden kristallin wird und sich absetzt. Unter dem Mikroskop stellt die Verbindung stumpfe, lanzettliche Plättchen dar. Zur Analyse wurde das rohe Produkt verwendet.

Analyse: 5,756 mg Subst. geben 11,060 mg CO_2 , 2,862 mg H_2O ,
5,507 mg " " 1,445 mg AgCl,

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_7\text{Cl}$ ber.: 52,97% C, 5,51% H, 7,45% Cl,
gef.: 52,41% C, 5,56% H, 6,49% Cl.

Platinchloriddoppelsalz des Piperidinosuccindialdehyds.

Aus der conc. Lösung des salzsauren Dialdehyds fällt beim Versetzen mit Platinchloridlösung wenig eines schmutziggelben, flockigen Niederschlags. Dieser wird abgesaugt und aus der Lösung mit dem vierfachen Volumen abs. Alkohol die Hauptmenge der Platinverbindung in rein gelben Flocken gewonnen. Zur Reinigung löst man in reinem Wasser und fällt mit Methylalkohol.

Die Analysen stimmen auf ein Produkt, das noch 2 Moleküle Methylalkohol gebunden hat. Die Substanz ist etwas hygroskopisch.

Analyse: 6,368 mg Subst. geben 9,606 mg CO_2 , 2,294 mg H_2O ,
1,544 mg Pt,

13,762 mg " " 3,340 mg Pt;

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2\text{PtCl}_6$ ber.: 29,92% C, 3,77% H, 24,34% Pt,

gef.: 29,58 " C, 4,03 " H, 24,25 u. 24,27% Pt.

Die Platinverbindung schmilzt bei 168—170° zu einer braunen Schmelze, die sich zugleich unter Aufschäumen schwarz färbt und zersetzt.

Spaltung des quartären Ammoniumchlorid-acetals.

Das Acetal konnte durch n/10 Salzsäure bei 50° gespalten werden, doch machte sich bald dabei immer eine geringe Zersetzung durch Gelbfärbung der Lösung bemerkbar.

1,3 g reines Acetal werden in 2 ccm Wasser gelöst, tropfenweise in 8 ccm gekühlte konzentrierte Salzsäure eingetragen und das Gemisch 3 Stunden in Kältemischung gelassen. Danach dunstet man im Vakuum über Schwefelsäure und festem KOH ein. Es hinterbleibt ein ganz farbloser Sirup, der, ohne zu kristallisieren langsam zu einer farblosen amorphen Masse trocknet. Der so erhaltene Dialdehyd reduziert Fehling'sche Lösung stark beim Kochen. Er ist sehr hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser, nicht dagegen in Aceton, Äther und Chloroform.

Dioximderivat $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$.

Vermutl. Isoxazolin-aldoxim, Anhydrid des Apfelsäuredialdoxims.

Der nach obenstehender Vorschrift aus 1,3 g Trimethyl-asparaginacetal-chlorid gewonnene trockene salzsaure Dialdehyd wird in 5 ccm Wasser gelöst und mit 1,1 g Hydroxylaminchlor-

hydrat und 0,5 g feingepulverter wasserfreier Soda versetzt. Aus der gegen Lackmus nur ganz schwach alkalischen Lösung scheiden sich bald feine weiße nadelförmige Kristalle ab. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur gibt man noch 0,4 g Soda zu. Nach 3 Tagen ist die Abscheidung beendet, man saugt nach längerem Abkühlen auf 0° ab und wäscht das Produkt mit ganz wenig Eiswasser nach. Ausbeute 70%.

Aus dem Filtrat kann durch Eindunsten im Vakuum und Extraktion mit Methylalkohol noch eine geringe Menge der gesuchten Substanz gewonnen werden. Zur Reinigung kristallisiert man einmal aus möglichst siedendem Wasser unter Zugabe von etwas Tierkohle um.

Analyse: 8,218 mg Subst. geben 12,728 mg CO₂, 3,758 mg H₂O,
4,499 " " " 0,986 ccm N₂, 22°, 761 mm;
C₄H₆O₂N₂ ber.: 42,11% C, 5,26% H, 24,56% N.
gef.: 42,25 " C, 5,08 " H, 24,89 " N.

Die Verbindung kristallisiert aus Wasser in feinen Prismen oder beim langsamen Abkühlen in charakteristischen bisquitförmigen Kristallen. Bei 185° färbt sie sich grau, dann schwarz und bei 193° entsteht eine schwarze Schmelze, die sich mit explosiver Heftigkeit zersetzt. Die Substanz löst sich sehr leicht und ohne jede Zersetzung in siedendem Wasser, in kaltem Pyridin und kaltem Eisessig. Die Lösung in Eisessig nimmt nach sekundenlangem Erhitzen eine gelbe Farbe an, die beim Abkühlen in ein schönes Indigoblau übergeht. In kaltem Äthyl- und Methylalkohol sowie heißem Aceton wird nur wenig gelöst, in siedendem Alkohol erfolgt beträchtliche Lösung. Ganz unlöslich ist der Körper in Äther, Benzol und Aceton.

Die Verbindung ist isomer mit dem von Wohl und Mylo beschriebenen Maleindialdehyd-dioxim¹⁾ und dem Dioxim von Marquis²⁾, das nach Wohl und Mylo vermutlich das Fumardialdioxim ist. Von beiden Körpern aber ist die vorliegende

1) B. 45, 1755.

2) A. ch. (8) 4, 239 (1905).

Substanz durch ihren Zersetzungspunkt (193°) sowie die Löslichkeitsverhältnisse charakteristisch verschieden. Das Maleindialdoxim zersetzt sich bei 150–155°, die Verbindung von Marquis bei 220°. Während sich das Maleindialdoxim in warmem Wasser rasch vollkommen zersetzt, kann der neue Körper ohne die geringste Zersetzung mit Wasser gekocht werden.

Diacetylderivat $C_8H_{10}O_4N_2$.

Die vorstehend beschriebene Verbindung $C_4H_6O_2N_2$ wird mit wenig Essigsäureanhydrid einige Sekunden zum Sieden erhitzt. Dabei findet Lösung unter geringer Braunfärbung statt. Beim Abkühlen scheidet sich sofort die Diacetylverbindung kristallisiert ab. Zur leichteren Isolierung der Verbindung wird jedoch der heißen Lösung das doppelte Volumen abs. Alkohol zugesetzt und dann abgekühlt. Nach halbstündigem Stehen in Eis ist die Kristallisation vollständig. Man saugt ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Die gesuchte Substanz wird so in sehr guter Ausbeute als rein weißes feinkristallines Pulver erhalten.

Analyse: 5,476 mg Substanz geben 9,746 mg CO_2 , 2,371 mg H_2O ,
 5,568 „ „ „ 9,952 „ CO_2 , 2,556 „ H_2O ,
 6,000 „ „ „ 0,706 ccm N_2 , 22°, 774 mm,
 $C_8H_{10}O_4N_2$ ber.: 48,48% C, 5,05% H, 14,15% N,
 gef.: 48,54 „ C, 4,85 „ H, 13,61 „ N,
 48,74 „ C, 5,14 „ H.

Die Verbindung kristallisiert in mikroskopischen, breitlanzettlichen oder langgezogen rautenförmigen Kristallen aus Alkohol etc. und in langen spitzen Nadeln aus Wasser. Beim Erhitzen färbt sie sich von 165° an dunkler, zunächst gelb, dann grau bis fast schwarz. Bei etwa 187° sintert sie zusammen und bei 193° tritt vollständige Zersetzung unter Schmelzen und geringem Aufschäumen ein.

In heißem Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton ist sie leicht, in heißem Pyridin und Eisessig sehr leicht löslich.

Eisessig löst auch in der Kälte beträchtlich, weniger dagegen Pyridin. In siedendem Wasser wird ebenso wie in heißem Benzol nur wenig gelöst. In Äther, kaltem Wasser, Aceton und Benzol ist die Verbindung unlöslich.

Einwirkung von Nitrophenylhydrazin auf das Chlorid des Trimethylasparagindialdehyds.

Den aus 1,3g quartärem Acetal-chlorid hergestellten Dialdehyd löst man in etwa 20ccm Wasser und versetzt mit der filtrierten Lösung von 1,5g p-Nitrophenylhydrazin in 12ccm n/1 Salzsäure. Sofort entsteht eine gelbe Trübung und nach wenigen Augenblicken scheiden sich hellrote Flocken ab, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach 3 mal 24 Stunden erst ist die Fällung vollständig und teilweise kristallin. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag nicht einheitlich. Man bemerkt neben vielen roten Flocken gelbrote Prismen. Die Analyse des rohen Produkts ergab etwa

51,7% C, 5,0% H, 21,0% N, 2—3% Cl.
 theoretisch 50,7 „ C, 5,4 „ H, 21,8 „ N, 7,9 „ Cl.

Die theoretischen Werte sind auf das dem angewandten Acetal entsprechende bis-p-Nitrophenylhydrazon-chlorhydrat $C_{19}H_{24}O_4N_7Cl$ berechnet.

Als nun versucht wurde, das Rohprodukt durch Umkristallisieren zu reinigen, hinterblieb beim oftmaligen Auskochen mit Methyl- und Äthylalkohol, die dabei nur sehr wenig lösten, ein fein kristallines, rotviolett Pulver, das sich durch Analyse, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Kristallform als vollkommen identisch mit dem aus Maleindialdehyd gewonnenen Maleindialdehyd-bis-p-nitrophenylhydrazon erwies.

Analyse: 4,894g Substanz geben 9,738g CO_2 , 1,666g H_2O ,
 5,498g „ „ 1,164ccm N_2 , 24°, 739mm,
 $C_{16}H_{14}O_4N_6$ ber.: 3,98% H, 54,21% C, 23,73% N,
 gef.: 3,81 „ H, 54,29 „ C, 23,40 „ N.

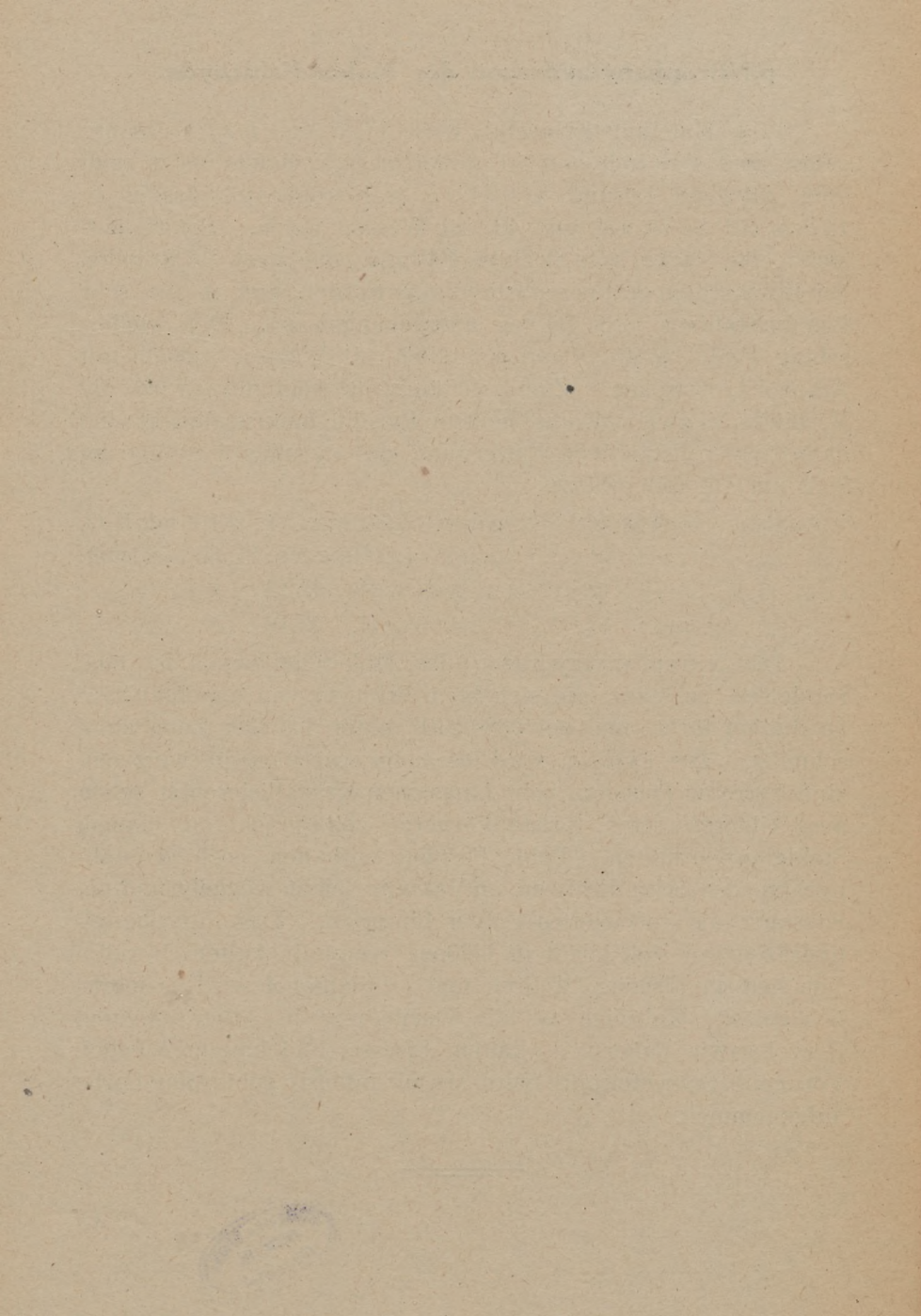
p-Nitrophenylhydrazon des Maleindialdehyds.

1,0 g Maleinmethylacetal wird in 5 ccm n/10 Salzsäure gelöst und 1 Stunde auf 40° erwärmt. Nachdem setzt man eine filtrierte Lösung von 1,9 g p-Nitrophenylhydrazin in 14 ccm n/1 Salzsäure und 40 ccm Wasser hinzu. Sofort entsteht eine dicke rote flockige Fällung, die nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur vollständig geworden und in ein sehr fein kristallines rotes Pulver übergegangen ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit Wasser, danach mit Alkohol gewaschen. Zur vollständigen Reinigung wird die Verbindung zweimal aus heißem Pyridin umkristallisiert und dann zur vollständigen Entfernung des Pyridins 1 Stunde im Vakuum auf 60° erhitzt.

Analyse: 5,888 mg Subst. geben 11,662 mg CO₂, 2,106 mg H₂O.
7,476 mg „ „ 1,500 mg ccm N₂, 17°, 760 mm.

C₁₆H₁₄O₄N₆ ber.: 54,21% C, 3,68% H, 23,73% N,
gef.: 54,02 „ C, 4,00 „ H, 23,16 „ N.

Das Nitrophenylhydrazon des Maleindialdehyds ist eine rotviolette Substanz, die sich beim Erhitzen von ungefähr 230° an dunkel färbt, und bei 238–240° unter heftiger Zersetzung schmilzt. Aus Pyridin wird es beim Anreiben in winzigen, zinnoberroten Prismen, beim langsamen Kristallisieren in schön ausgebildeten roten Kristallkörnern von prachtvoll blauem Stahlglanz erhalten. Beide Formen enthalten noch Kristallpyridin, das beim Erhitzen im Vakuum leicht weggeht und die Substanz als rotviolettes Pulver hinterläßt. Das Nitrophenylhydrazon löst sich leicht in heißem, wenig in kaltem Pyridin. Von heißem Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol wird es merklich gelöst. Unlöslich ist die Verbindung in Äther, Aceton, Benzol sowie nahezu in kaltem Eisessig und kaltem Alkohol. Von conc. Schwefelsäure wird sie mit intensiv rubinroter Farbe aufgenommen.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38803

Politechniki Gdańskiej