

kenden und teilweise sogar einander widersprechenden Werten, daß die Refraktionsmethode zur annähernden Ermittlung der Keto-Enol-Gleichgewichte von Acetessigester-Lösungen hinter den übrigen Methoden an Genauigkeit weit zurücksteht.

Auf eine Weiterführung der von Hrn. Auwers begonnenen Polemik verzichte ich.

## 224. A. Wohl und B. Mylo: Über den Malein-dialdehyd.

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. Mai 1912.)

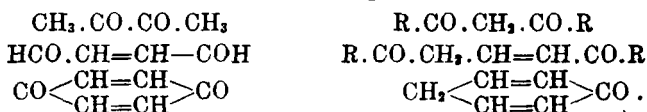
Die Synthese des Weinsäure-dialdehydes, über welche A. Wohl und B. Mylo<sup>1)</sup> vor einiger Zeit berichten konnten, nahm ihren Ausgang vom Acetal des Acetylen-dialdehydes, das nach erfolgter Reduktion zum Äthylendialdehyd-acetal,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , durch Oxydation in das Acetal des Weinsäure-dialdehydes übergeführt wurde. Inzwischen ist auch das Acetal des einfach ungesättigten Dialdehydes einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden, deren Ergebnisse im Folgenden mitgeteilt seien.

Zwar ließ sich das Acetal durch Einwirkung sehr verdünnter Säure leicht in den Aldehyd,  $\text{CHO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ , überführen, die Isolierung in reiner Form bereitete jedoch nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da die Verbindung sowohl mit Wasserdämpfen flüchtig, als auch recht hygroskopisch und deshalb schwer von den letzten Wasseranteilen zu befreien war. Außerdem aber veränderte sich auch der reine Aldehyd sehr leicht schon bei 0°, wie es bei der hier vorliegenden Verknüpfung der Eigenschaften von Dialdehyd und ungesättigtem Aldehyd ohne weiteres zu erwarten war, und lieferte dabei neben einander eine ganze Reihe von Polymerisationsprodukten. Außer einer dünnflüssigen, im Vakuum destillierbaren Form, in welcher der Aldehyd sicher monomolekular vorliegt, existiert noch eine sirupöse und wenigstens eine feste Modifikation von amorpher Beschaffenheit, vielleicht aber auch deren zwei, da einmal auch ein kristallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Von einer näheren Untersuchung des Molekularzustandes der einzelnen Modifikationen mußte bei ihrer großen Veränderlichkeit abgesehen werden; im ganzen aber liegen

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

hier wohl ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Harries<sup>1)</sup> für den Bernsteinsäure-dialdehyd feststellen konnte.

Die auffälligste Eigenschaft des Äthylen-dialdehydes ist seine gelbe Farbe, die diejenige des Diacetyls noch übertrifft. Diese Färbung erscheint bei einer Verbindung von so geringem Molekulargewicht bemerkenswert, steht aber im besten Einklange mit den neueren Erfahrungen über den Einfluß der Häufung konjugierter Doppelbindungen. Berücksichtigt man, daß beim Chinon ebenso zwei Carbonyle vorliegen, deren Einfluß auf einander durch Äthylengruppen übertragen wird, und zwar in diesem Falle beiderseitig, so liegt es nahe, die Farbwirkung des Carbonyls beim Diacetyl, Malein-dialdehyd und dem Chinon als in dieser Reihenfolge steigende Wirkung der Konjugation von Doppelbindungen aufzufassen und mit der ebenfalls durch Äthylenbrücken übertragbaren reaktiven Carbonylwirkung zusammenzustellen, wie sie sich am Malonester, Glutaconester und wohl auch der tautomeren *p*-Chinolform des Phenols zeigt.



Mit der fortschreitenden Polymerisation des Äthylendialdehyds ist eine Abnahme in der Intensität der Färbung zu beobachten. Die im vorliegenden Falle besonders interessante optische Untersuchung der Substanz wurde ihrer großen Zersetzlichkeit wegen zunächst zurückgestellt.

Die Oxydation des Dialdehydes zur zugehörigen Dicarbonsäure war gleichfalls mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Saure Oxydationsmittel, besonders Salpetersäure, waren von vornherein auszuschließen, da Untersuchungen von Skraup<sup>2)</sup> den leichten Übergang von Malein- in Fumarsäure bei Gegenwart von Mineral- und auch organischen Säuren gezeigt haben; alkalische Oxydationsmittel andererseits gaben bei ihrer Anwendung auf den Dialdehyd zur Bildung harziger Kondensationsprodukte Anlaß. Schließlich wurde im Silbercarbonat bei Abwesenheit von freiem Alkali oder Ammoniak ein Oxydationsmittel gefunden, mit welchem der Nachweis, wenn auch sehr geringer Mengen Malein- neben Fumarsäure gelang. Aus diesem Befunde kann nicht geschlossen werden, daß in dem verwendeten Äthylendialdehyd-acetal die Acetale des Fumar- und Malein-dialdehydes neben einander vorliegen. Da das Ausgangsmaterial vollkommen konstant siedet und bisher die Umwandlung von Fumar- in

<sup>1)</sup> B. 35, 1183 [1902]

<sup>2)</sup> M. 12, 107 [1891].

Maleinsäure in wäßriger Lösung noch niemals, sehr häufig dagegen ein Übergang in umgekehrter Richtung beobachtet wurde, so ist der isolierte Dialdehyd vielmehr als Malein-dialdehyd anzusprechen:

$\text{CHO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO} \cdot \text{CH}$ . Dieses Ergebnis steht mit der früher<sup>1)</sup> festgestellten Tatsache im Einklang, daß der durch Oxydation des Äthylendialdehyd-acetales mit Hilfe von Kaliumpermanganat erhaltene Weinsäure-dialdehyd zum Mesoweinsäure-Typus gehört.

Durch Nitrierung des Furfurans in Eisessig konnte R. Marquis<sup>2)</sup> eine Verbindung erhalten, welcher er die Konstitution eines Mono-enol-acetates des Nitro-bernsteinsäure-dialdehydes,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{CH} \cdot \text{OH}$ , zuerteilt hat. Durch Einwirkung von warmem Wasser wurde die Substanz in Essigsäure, salpetrige Säure und ein aldehydisches Produkt gespalten, das zwar nicht als solches abgeschieden, wohl aber durch Darstellung eines Dihydrazons und eines Dioxims als Äthylen-dialdehyd gekennzeichnet werden konnte. Marquis betrachtet die beiden Derivate als Abkömmlinge des Malein-dialdehydes. Wie sich gezeigt hat, sind sie nicht mit dem von uns dargestellten Diphenylhydrazon und Dioxim identisch, die sich zweifellos vom Maleindialdehyd ableiten, danach also vielleicht eher als Abkömmlinge des Fumar-dialdehydes aufzufassen. Dafür spricht, daß gerade der salpetrigen Säure, die bei der Zersetzung des Nitro-succindialdehyd-acetates auftritt, ein besonderes Umlagerungsvermögen in der Richtung Malein-  $\longrightarrow$  Fumarsäure (entsprechend Ölsäure-Elaidinsäure) zukommt. Da in dem Molekül des Dihydrazons und Dioxims des Äthylen-dialdehydes außer der Kohlenstoff-doppelbindung noch zwei Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen enthalten sind, so können allerdings auch noch weitere räumliche Isomerien (im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Auffassung) vorliegen.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung des freien Malein-dialdehydes, $\text{CHO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ .

35 g Maleindialdehyd-acetal ( $\frac{2}{3}$  Mol.) wurden mit 150 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure so lange durchgeschüttelt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit besaß schwach gelbe Farbe und hatte intensiven, stechenden Geruch angenommen. Nach dem Neutralisieren der Schwefelsäure mit der gerade notwendigen Menge

<sup>1)</sup> B. 45, 347 [1912].

<sup>2)</sup> C. r. 134, 776 und 906; A. ch. [8] 4, 196.

Barytwasser<sup>1)</sup> (ca. 0.36-fachnormal), das zuvor gegen die verwendete  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure genau eingestellt war, wurde das äußerst fein verteilte, teilweise kolloidale Bariumsulfat durch Zentrifugieren niedergelassen. Die noch etwas trübe Lösung ergab beim Eindampfen im Vakuum mit Hilfe einer Zehnkugelsonde bei ca. 40° einen gelben, dickflüssigen Rückstand, der noch etwas Wasser und Bariumsulfat enthielt. Mit den Wasserdämpfen war ein Teil des Aldehydes übergegangen, was schon äußerlich an dem Geruch des Destillates und weiter durch Abscheidung des Dihydrazons auf Zugabe von Phenylhydrazin erkennbar war.

Zur Entfernung des Wassers wurde der Rückstand der Vakuumdestillation in Chloroform aufgenommen, das in diesem fein verteilte Wasser mit trockenem Natriumsulfat entfernt und das Sulfat noch so oft mit Chloroform ausgeschüttelt, bis die Auszüge nur noch ganz schwach gelb gefärbt waren. Die vereinigten Chloroformextrakte ergaben beim Eindampfen im Vakuum (wiederum unter Verwendung einer Mehrkugelsonde) einen stark gelb gefärbten Sirup, der im Vakuum der Destillation unterworfen wurde.

Unter 9 mm Druck gingen zunächst bis 63.5° geringe Anteile Chloroform, Wasser und etwas Aldehyd über (Badtemperatur 80—100°); dann folgte zwischen 63.5—67.5° und Badtemperatur 105—115° ein stark gelb gefärbtes Produkt, das in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Es sei gleich hier bemerkt, daß es sich im wesentlichen nicht um eine eigentliche Destillation der Substanz, sondern um eine Depolymerisation und ein langsames Überdunsten des entpolymerisierten Produktes handelte. Um wenigstens annähernd richtig den Siedepunkt des Dialdehydes bestimmen zu können, wurde das so erhaltene »Destillat«, in einem mit einer Vorlage versehenen, evakuierten Claisen-Kolben befindlich, unmittelbar aus der Kältemischung in ein auf 75° vorgeheiztes Ölbad getaucht und noch einmal der Destillation unterworfen. Diese Vorsichtsmaßregel war erforderlich, da die Substanz sich schon gegen 0° beträchtlich polymerisierte und in das sirupöse Ausgangsprodukt zurückverwandelte. Unter 9.5 mm ging zunächst zwischen 53—59° ein geringer Vorlauf über (Badtemperatur 75—90°), dann folgte ein schlierenfreies Destillat vom Sdp. 56—59° (Badtemperatur 90°). Der Rest im Destillierkolben bestand wieder aus dem sirupösen Polymerisationsprodukt, das ähnlich wie vorher nur durch Erhöhung der Bad-

<sup>1)</sup> Ein selbst minimaler Überschuß von Barytwasser macht sich sofort dadurch bemerkbar, daß die vorher nur schwach gelb gefärbte Lösung intensiv gelbe Färbung annimmt.

temperatur bis auf ca.  $115^{\circ}$  überzutreiben war (\*Sdp.« ca.  $64-70^{\circ}$ ). Das Destillat vom Sdp.  $56-59^{\circ}$  gab auf den Äthylen-dialdehyd leidlich stimmende Analysenzahlen. Die Abweichungen sind auf einen geringen Gehalt der Substanz an Wasser<sup>1)</sup> zurückzuführen, das durch Destillation vollständig zu entfernen nicht gelang.

0.3837 g Sbst.: 0.7951 g  $\text{CO}_2$ , 0.1840 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.52, » 5.37.

Es zeigte sich, daß die durch Zerfall des Polymeren direkt, ohne darauf folgende erneute Destillation, erhaltenen Produkte noch ungünstigere Analysenzahlen ergaben, deren Abweichungen in derselben Richtung wie bei den vorstehend angegebenen lagen, so daß danach gerade das Polymere ziemlich energisch Wasser, vielleicht unter Bildung eines einigermaßen leicht zerfallenden Hydrates, zu binden scheint.

Der frisch destillierte Aldehyd stellt ein mäßig dünnflüssiges, gelbes Öl dar, das in Kältemischung unverändert haltbar ist, bei  $0^{\circ}$  sich langsam, bei Zimmertemperatur äußerst schnell unter starker Erwärmung und Dickflüssigwerden der Masse polymerisiert; gleichzeitig mit der Polymerisation ist ein Rückgang in der Intensität der Färbung (und ebenso des Geruches) zu beobachten, die bei frisch hergestelltem Material in gleich dicken Schichten diejenige des Diacetyls noch übertrifft. Bei längerem Aufbewahren schreitet der Polymerisationsvorgang immer weiter fort, wobei der Aldehyd allmählich zu einem glasartigen Produkt erhärtet. Bei der großen Veränderlichkeit der Substanz mußte von einer Molekulargewichtsbestimmung und auch der beabsichtigten refraktometrischen Untersuchung zunächst Abstand genommen werden.

Der Malein-dialdehyd besitzt äußerst stechenden Geruch, der an denjenigen des Acroleins und des Formaldehyds erinnert; in Dampfform greift er die Schleimhäute aufs heftigste an. Sein Geschmack ist bitter und äußerst brennend. In der Regel zeigt er gegen Lackmus saure Reaktion, die wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt des Aldehyds an einer organischen Säure, entstanden durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs, bedingt wird. Doch verläuft die Oxy-

<sup>1)</sup> Eine Abweichung von 0.6 % im Kohlenstoff auf Grund etwa eines Gehaltes an dem höher hydrierten Bernsteinsäuredialdehyd würde voraussetzen, daß das Maleindialdehyd-acetal 45 % Bernsteinsäuredialdehyd-acetal enthält. Das ist ausgeschlossen, weil trotz der Unvollkommenheit, mit welcher die Oxydation ungesättigter Verbindungen zu den Glykolen mit Hilfe von Permanganat in der Regel verläuft, 72 % der Theorie an Weinsäuredialdehyd-acetal daraus entstehen (siehe B. 45, 342 [1912]).

dation nur sehr langsam, da selbst reiner Sauerstoff von dem Aldehyd, wenigstens in wäßriger Lösung, nur ungemein langsam absorbiert wird. Bromwasser wird von dem Dialdehyd nur langsam entfärbt, Permanganat sofort und sehr stark; ebenso tritt mit ammoniakalischer Silberlösung sofort sehr starke Silberabscheidung ein. Mit fuchsin-schwefliger Säure entsteht nur allmählich schwach blauviolette Färbung. Beim Vermischen mit Natriumbisulfit-Lösung erfolgt unter starker Erwärmung Reaktion; die vorübergehend gelbbraune Lösung wird schließlich farblos, liefert aber auch nach mehrtägigem Stehen kein krystallinisches Additionsprodukt.

Der Malein-dialdehyd löst sich in Aceton, Essigester, Eisessig und Chloroform mit gelber Farbe glatt auf, dagegen nur unvollkommen in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Äther, was wahrscheinlich auf einen geringen Gehalt selbst frischen Materials an dem sirupösen Polymerisationsprodukt zurückgeführt werden muß. Die anfangs gelben Lösungen in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und Wasser werden nach einigem Stehen fast farblos, so daß daraus vielleicht auf die Bildung von Alkoholaten resp. Hydraten geschlossen werden kann, wie sie ähnlich in beständiger Form bei halogenierten Aldehyden, der Glyoxylsäure usw. vorliegen können. Die anfangs gelbe Lösung in Pyridin wird bald braunrot.

Der polymerisierte Aldehyd, wie er als dickflüssiges, mäßig gelb gefärbtes Öl durch kurzes Aufbewahren frisch destillierten Materials bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, löst sich leicht in Aceton und Chloroform, dagegen gar nicht oder nur wenig in Äther und Benzol. In Wasser erfolgt nur langsam Auflösung. Hat der Aldehyd ca. 12 Stunden gestanden, so ist Lösung in Wasser nur durch andauerndes Erwärmen zu erreichen; beim Erkalten fällt ein Teil der Substanz in fester, amorpher Form aus. Danach kann der Aldehyd wohl in drei Formen, einer dünnflüssigen, sirupösen und festen existieren.

Bei dem Versuch, den polymerisierten, dickflüssigen Aldehyd durch Erhitzen unter Atmosphären-Druck zu entpolymerisieren und eventuell, wie es Harries<sup>1)</sup> beim Bernsteinsäure-dialdehyd gelang, zu destillieren, zeigte sich, daß bei ca. 140° vollkommene Verflüssigung unter den Erscheinungen des Siedens eintrat. Bei Steigerung der Badtemperatur bis auf ca. 190° gingen zwischen 143—147° einige Tropfen stark gelb gefärbter Substanz über, während die Hauptmenge sich ziemlich plötzlich in ein dunkles Harz verwandelte. Einmal erstarrte das übergegangene Produkt teilweise zu sternförmig angeordneten Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton bei 40—43°

<sup>1)</sup> B. 35, 1185 [1902].

schmolzen, in Wasser und Aceton löslich waren und einen ähnlichen Geruch wie der flüssige Dialdehyd besaßen. Da nur minimale Mengen dieser Substanz erhalten wurden, muß es dabingestellt bleiben, ob es sich hier wirklich um einen dem Dialdehyd noch nahestehenden Körper oder ein Zersetzungsprodukt handelt.

#### Oxydation des Dialdehydes zur Malein- und Fumarsäure.

11.6 g Maleindialdehyd-acetal ( $\frac{1}{20}$  Mol.) wurden mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gespalten, dann die Lösung mit Barytwasser genau neutralisiert und das Bariumsulfat wie vorher durch Zentrifugieren bis auf ganz geringe Anteile entfernt. In die etwas trübe Lösung, deren Volumen ca. 100 ccm betrug, wurden am Rückflußkühler, zunächst bei 70–80°, im Laufe von 3 Stunden 82 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) sorgfältig von Alkali befreites und in Wasser suspendiertes Silbercarbonat in dem Maße eingetragen, als an der Kohlensäureentwicklung der gleichmäßige Fortgang der Oxydation erkennbar war. Nach weiterem  $3\frac{1}{2}$ -stündigen Erhitzen der Flüssigkeit, jetzt zum Sieden, war der Geruch nach dem freien Aldehyd so gut wie ganz verschwunden. Die mäßig braun gefärbte Lösung von saurer Reaktion wurde nun samt dem alkalisch reagierenden Niederschlag mit soviel  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt, daß diese in ganz geringem Überschuß vorhanden war, der sofort mit ein wenig Silbercarbonat fortgenommen wurde. Notwendig waren zur Neutralisation und Zersetzung des Niederschlages ca. 325 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. Das ausgeschiedene Chlorsilber war zum größten Teil kolloidal, nicht filtrierbar und auch nicht durch Zentrifugieren ohne weiteres abzuscheiden. Erst durch Zugabe von Calciumsulfat und darauf folgendes Zentrifugieren ließ sich der Niederschlag vollkommen niederreißen.

Die ganz klare, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, deren Volumen bis auf ca. 1 l angewachsen war, wurde im Vakuum bei 40° eingedampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol mehrfach ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Eindunsten im Vakuum ein teilweise sirupöses Produkt, das einige Male mit trockenem Äther extrahiert wurde. Durch Eindampfen der ätherischen Lösung wurde ein braungelber Sirup (Menge 2.6 g) erhalten, aus dem sich nach längerem Stehen einige Krystalle abschieden. Sie ließen sich durch Essigester, in welchem sie schwer löslich waren, von dem Sirup trennen. (Verarbeitung der Essigesterlösung siehe später.) Auf diese Weise wurden 0.2 g Substanz erhalten, die zur Reinigung aus heißem Wasser unter Verwendung von etwas Tierkohle umkrystallisiert werden konnten.

Das in Nadeln krystallisierte Produkt besaß stark saure Reaktion gegen Lackmus, entfärbte Permanganat sofort, Bromwasser dagegen nicht, sublimierte im offenen Röhrchen erhitzt, während es im geschlossenen Röhrchen bei 284.5–285.5° korr. schmolz; Fumarsäure (Kahlbaum) zeigte den Schmp. 289° korr., die Mischprobe 285.5–286.5° korr.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die drei Schmelzpunkte wurden gleichzeitig bestimmt.

0.0582 g Subst.: 9.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (Phenolphthalein).

$C_2H_2(COOH)_2$ . Ber. 10.0 ccm.

Außerdem lieferte die Substanz in wäßriger Lösung mit den Acetaten des Kupfers, Quecksilbers, Bleis (basisch und neutral) und mit Eisenchlorid und Natriumacetat, die für Fumarsäure charakteristischen, in Wasser und zum Teil auch in Essigsäure schwer löslichen Metallsalz-Niederschläge. Mit Barytwasser entstand keine Fällung. Nach alledem handelte es sich zweifellos um Fumarsäure.

Die Essigesterlösung wurde eingedampft und der zurückbleibende Sirup in 35 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Beabsichtigt war, etwa vorhandene Maleinsäure durch Erwärmen mit Anilin in wäßriger Lösung als Anilid der Phenylasparaginsäure<sup>1)</sup> abzuscheiden. Doch zeigte es sich, daß Anilin, zu der wäßrigen Lösung hinzugesetzt, schon in der Kälte beträchtliche Mengen eines voluminösen, braungelben Niederschlages gab, der von Verunreinigungen herrühren mußte. Da auf diese Weise ein brauchbares Mittel zur Entfernung derselben gefunden war, so wurde die gesamte Menge der Lösung in der Kälte mit überschüssigem Anilin versetzt, nach mehrstündigem Stehen der Niederschlag abfiltriert und zum Filtrat überschüssiges Barytwasser gegeben. Hierbei entstand eine geringe Menge einer schleimigen, braungelben Fällung, von der sofort abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat fiel langsam ein in prismatischen Stäbchen krystallisierender Niederschlag aus, dessen Menge nur 0.06 g betrug. Wie die weitere Untersuchung zeigte, handelte es sich um das Bariumsalz der Maleinsäure.

Zur Überführung in die freie Säure wurde das Bariumsalz nach Suspension in einigen ccm Wasser mit einer zur Zersetzung nicht ganz ausreichenden Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure versetzt und das Filtrat vom Bariumsulfat im Vakuum bei ca. 45° eingedampft. Der Rückstand wurde mit warmem Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben einige Milligramm einer nur ganz schwach gelb gefärbten, krystallinischen Substanz, die mit genügender Sicherheit als Maleinsäure gekennzeichnet werden konnte. Sie schmolz bei 130.5—132.5° korr., die Mischprobe mit Maleinsäure (Kahlbaum) bei 130.5—131.5° korr. Das Produkt reagierte stark sauer auf Lackmus und entfärbte intensiv Permanganat. Die Titration der Substanz mußte aus Mangel an Material mit  $\frac{1}{100}$ -n. Alkali ausgeführt werden. Ein Vorversuch mit einigen Milligrammen Maleinsäure (Kahlbaum) hatte gezeigt, daß die Titration mit so verdünntem Alkali brauchbare Werte ergibt, wenn die vom Indicator (Phenolphthalein) verbrauchte Menge Alkali berücksichtigt wird; diese wurde deshalb unter Benutzung der gleichen Menge Indicator im

<sup>1)</sup> Michael, Am. 9, 183; Anschütz und Wirtz, A. 239, 154.



gleichen Volumen Flüssigkeit durch einen Parallelversuch besonders bestimmt<sup>1)</sup>.

0.0057 g Substanz in 1 ccm Wasser und 2 Tropfen Phenolphthalein verbrauchten 9.83 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Kalilauge, 2 Tropfen Phenolphthalein in 10 ccm Wasser im Mittel aus 4 Bestimmungen 0.24 ccm, so daß zur Neutralisation der Säure 9.59 ccm notwendig waren, während sich 9.83 ccm errechnen.

Diphenylhydrazon des Malein-dialdehydes,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

1.2 g Maleindialdehyd-acetal ( $\frac{1}{200}$  Mol.) wurden durch Schütteln mit 12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure gespalten. Nachdem Lösung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit genau mit  $\frac{1}{1}$ -n. Sodalösung neutralisiert, mit Eis gekühlt und auf einmal zu der eiskalten Lösung von 1.1 g Phenylhydrazin ( $\frac{1}{100}$  Mol.) in 20 ccm Wasser hinzugegeben. Die Abscheidung des rein gelben Hydrazons erfolgte allmählich, schneller auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt (1.05 g) aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise ließ sich die Substanz in rein gelben, quadratischen Blättchen in einer Ausbeute von 0.5—0.6 g erhalten.

0.1537 g Sbst.: 0.4094 g  $\text{CO}_2$ , 0.0820 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1612 g Sbst.: 30.3 ccm N (24°, 763.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Ber. C 72.72, H 6.06, N 21.21.  
 Gef. » 72.64, » 5.97, » 21.22.

Das Diphenylhydrazon des Maleindialdehydes färbt sich bei ca. 175° schwach dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 198—199° korr. Es ist löslich in Aceton, Essigester, Pyridin, heißem Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig (wobei anscheinend Zersetzung eintritt); in heißem Chloroform und Benzol ist die Verbindung nur mäßig löslich, in Äther, Petroläther und Wasser sehr wenig resp. gar nicht. Bei anhaltendem Kochen der alkoholischen Lösung tritt Zersetzung ein, die an der allmählich auftretenden beträchtlichen Dunkel-färbung der Flüssigkeit erkennbar ist. Auf die Zersetzlichkeit der Substanz sind die relativ großen Verluste beim Umkrystallisieren zurückzuführen.

Der von R. Marquis<sup>2)</sup> als Diphenylhydrazon des Maleindialdehydes angesprochene Körper schmilzt bei 236—237° unter Zersetzung; er hat im wesentlichen, was Löslichkeit, Krystallform und Zersetzlichkeit anbetrifft, ähnliche Eigenschaften wie die vorstehend

<sup>1)</sup> Benutzt wurden enge graduierte Pipetten mit Hahn, welche die Ablesung der  $\frac{1}{100}$  ccm mit Sicherheit gestatteten.

<sup>2)</sup> A. ch. [8] 4, 237 [1905].

beschriebene Verbindung und ist aller Wahrscheinlichkeit nach als Hydrazon des Fumardialdehydes aufzufassen.

Als Beweis für die malenoide Struktur des Hydrazons betrachtet Marquis den Übergang der Substanz in das Tetrazon (entsprechend beistehender

Konstitutionsformel)  $\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ , bei der Oxydation mit gelbem

Quecksilberoxyd; doch ist die Struktur dieses Oxydationsproduktes als Tetrazon nicht weiter sichergestellt. Außerdem besitzt auch das vorstehend beschriebene Dihydrazon des Maleindialdehydes die Eigenschaft, von Quecksilberoxyd unter Bildung einer rotvioletten Substanz oxydiert zu werden, die dem Tetrazon Marquis' ziemlich ähnlich zu sein scheint, mit ihm jedoch nicht identisch ist. Weiterer Untersuchung muß die Aufklärung der Konstitution der Oxydationsprodukte, die vermutlich gar keine Tetrazone sind, überlassen bleiben.

Dioxim des Malein-dialdehydes,  $\text{HO}:\text{N}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{OH}$ .

2.3 g Maleindialdehydacetale ( $1/100$  Mol.) wurden mit Hilfe von 23 ccm  $1/10$ -n. Schwefelsäure in den freien Aldehyd übergeführt. Nach Neutralisieren mit  $1/1$ -n. Sodalösung wurde die Flüssigkeit in der Eiskälte auf einmal zu der Auflösung von 1.4 g Hydroxylamin-chlorhydrat ( $2/100$  Mol.) in 10 ccm Wasser hinzugegeben, die zuvor mit der berechneten Menge Soda (1.1 g =  $1/100$  Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutralisiert worden waren. Nach mehrstündigem Stehen in der Eiskälte hatten sich 0.55 g des Dioxims in rein weißen, nadelförmigen Krystallen abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol ließ sich analysenreines Material erhalten.

0.1023 g Subst.: 0.1590 g  $\text{CO}_2$ , 0.0485 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0671 g Subst.: 14.6 ccm N ( $22.5^\circ$ , 759.5 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 42.11, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 42.39, » 5.30, » 24.60.

Das Dioxim löst sich nur sehr wenig in Chloroform, Benzol, Petroläther und Äther; in kaltem Wasser und ebenso in Amylalkohol ist es ebenfalls nur mäßig löslich, dagegen recht beträchtlich in der Wärme, wobei aber weitgehende Zersetzung unter Braunfärbung eintritt. Ähnlich verhalten sich Methyl- und Äthylalkohol, wenn auch hier die Zersetzung nur bei andauerndem Kochen oder langem Stehen der Lösung erfolgt. Aus diesem Grunde ist beim Umkrystallisieren der Substanz unnötig langes Erwärmen der Lösung zu vermeiden, und ebenso muß bei der Darstellung für sehr gute Kühlung Sorge getragen werden. Aceton und Essigester lösen beträchtliche Mengen des Dioxims in der Wärme auf, ohne daß beim Erkalten die Substanz wieder auskrystallisiert.

Das Maleindialdehyd-dioxim färbt sich bei ca.  $142^\circ$  dunkel und verpufft bei mäßig schnellem Erhitzen bei  $148$ – $151^\circ$  (korr.), erfolgt dieses schnell, bei  $152$ – $155^\circ$  (korr.). Die von R. Marquis<sup>1)</sup> als

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 4, 239 [1905].

Dioxim des Maleindialdehydes angesprochene Verbindung zersetzt sich bei 220°; sie stellt vielleicht das Fumardialdehyd-dioxim dar.

Disemicarbazon des Malein-dialdehydes,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

1.7 g Maleinaldehydacetal ( $\frac{3}{400}$  Mol.) wurden mittels der zehnfachen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure in den freien Aldehyd übergeführt, nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{1}$ -n. Sodalösung genau neutralisiert und auf einmal nach Abkühlung mit Eis zu 1.7 g Semicarbazid-Chlorhydrat ( $\frac{3}{200}$  Mol.) hinzugegeben, die in 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.8 g Natriumcarbonat neutralisiert worden waren. Aus der ständig kalt gehaltenen Lösung fielen allmählich 1.3 g des Semicarbazons als fein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Niederschlag aus.

Das Disemicarbazon ist unlöslich resp. sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Nur Essig löst in der Wärme die Verbindung leicht auf, wobei aber weitgehende Zersetzung eintritt. Ähnlich wird selbst durch ganz verdünnte Essigsäure beträchtliche Zersetzung herbeigeführt. Am meisten löslich ist das Semicarbazon noch in kochendem Wasser, doch tritt auch hierbei langsam Zersetzung unter Abscheidung eines auch in heißem Wasser äußerst schwer löslichen, bräunlich-roten Körpers ein. Um die Substanz umzukrystallisieren, wird deshalb zweckmäßig so verfahren, daß das zum Lösen nötige Wasser (auf 1.3 g Semicarbazon ca. 500 ccm) zum Sieden erhitzt, dann die Substanz hineingebracht und durch kurzes Digerieren in der Wärme gelöst wird. Das Filtrat wird mit ziemlich viel Tierkohle entfärbt und sofort mit Eis abgekühlt. Das Disemicarbazon fällt dann in feinen, nadelförmigen Kry- stallen aus, die durch eine minimale Menge der bei der Zersetzung entstandenen Substanz bräunlichgelb gefärbt sind. Die vollkommene Entfernung des Zersetzungsproduktes ließ sich nicht durchführen; es muß deshalb dahingestellt bleiben, ob dem Semicarbazon eine Eigen- farbe zukommt oder nicht.

0.1033 g Sbst.: 0.1363 g  $\text{CO}_2$ , 0.0506 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0789 g Sbst.: 27.9 ccm N (19.5°, 755.5 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6$ . Ber. C 36.36, H 5.05, N 42.42.

Gef. » 35.99, » 5.48, » 40.33.

Aus der Analyse geht mit Sicherheit hervor, daß das Disemi- carbazon vorliegt, wenn auch wegen der Zersetzlichkeit der Substanz auf besser stimmende Analysenzahlen verzichtet werden mußte.

Die Verbindung färbt sich bei 240° dunkel und zersetzt sich bei 246—247° (korr.).