

0.1021 g Sbst.: 0.2225 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₆H₅.N(NO).CH₂.CN. Ber. C 59.62, H 4.34.

Gef. » 59.35, » 4.21.

Das Nitrosamin des Anilidoessigsäureamides bildet nach dem Umkristallisiren aus Wasser bei 143° schmelzende Krystalle, welche die Nitrosoreaction sehr schön geben.

0.1054 g Sbst.: 21.0 ccm N (15°, 765 mm).

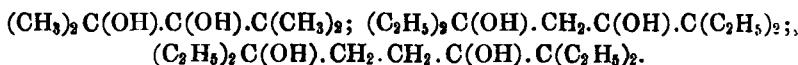
C₆H₅.N(NO).CH₂.CO.NH₂. Ber. N 23.46. Gef. N 23.51.

Aus den oben beschriebenen Substitutionsproducten des Nitroso-dimethylanilins sollen nach bekannten Reactionen Farbstoffe dargestellt werden, wobei der Einfluss der Substitution auf die Nuance untersucht werden wird.

395. W. Dilthey und E. Last: Ueber die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

A. Valeur¹⁾ hat gezeigt, dass bei der erschöpfenden Behandlung von Dicarbonsäureestern mit Alkylmagnesiumverbindungen leicht ditertiäre Glykole erhalten werden. Behandelt wurden Oxalsäure-, Malonsäure- und Bernsteinsäure-Ester mit Methyl- oder Aethyl-Magnesiumverbindungen. Die erhaltenen Producte haben die Formeln:



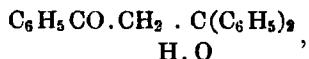
In der Hoffnung, diese Reaction in einem weniger weit fortgeschrittenen Stadium anzuhalten und so eventuell zu Ketonen zu gelangen, haben wir aromatische Magnesiumverbindungen auf die erwähnten Ester einwirken lassen.

Da jedoch kürzlich Gattermann und Maffezoli²⁾ bereits Resultate in diesem Sinne veröffentlicht haben, beschränken wir uns auf die Untersuchung der Endprodukte der Arylierung. Diese entsprechen erst bei Anwendung von Bernsteinsäureester den Erwartungen, indem ein ditertiäres Glykol entsteht, während aus Oxalester β-Benzpinakolin und aus Malonester ein Diphenyl-phenacyl-carbinol, C₆H₅.CO.CH₂.C(C₆H₅)₂.OH, entsteht. Dieser Körper bietet grösseres Interesse, einerseits weil seine Reactionen denen des Triphenylcarbinols noch ziemlich ähnlich sind, andererseits weil er mit grösster Leichtigkeit beim Er-

¹⁾ Compt. rend. 132, 833.

²⁾ Diese Berichte 36, 4152 [1903].

hitzen bis zum Schmelzpunkt eine intramolekulare Ketonspaltung in folgendem Sinne erleidet:



indem glatt Benzophenon und Acetophenon entstehen.

Da die Ausbeuten an Carbinol noch zu wünschen übrig lassen, erscheint es fraglich, ob sich diese Reaction zur Gewinnung substituirter Ketone eignen wird. Wir denken, unsere Arbeit fortzusetzen.

Experimentelles.

Oxalester.

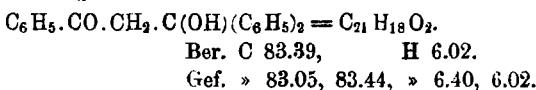
39 g Brombenzol und 6.5 g Magnesiumband werden mit 50 ccm absolutem Aether erwärmt bis alles Magnesium gelöst ist. Darauf lässt man die Lösung von 7 g Oxalsäureäthylester in der 4-fachen Menge Aether langsam zufließen. Jeder Tropfen verursacht eine deutlich wahrnehmbare Reaction. Nach einigem Stehen wird in angesäuertes Eiswasser gegossen und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 181—182°. Allen Eigenschaften zu Folge liegt β -Benzpinakolin vor. Ob Benzpinakon als Zwischenproduct der Reaction anzunehmen ist, konnte bisher nicht ermittelt werden. Bei der Darstellung darf nicht gekocht werden, da die sonst gute Ausbeute hierdurch verschlechtert wird.

Malonester.

Zu einer Lösung von 35.5 g Phenylmagnesiumbromid in wenig absolutem Aether lässt man eine ätherische Lösung von Malonsäurediäthylester langsam zufließen, kocht, wenn diese Operation beendet ist, noch mehrere Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt die gelblich gefärbte Masse mit angesäuertem Eiswasser. Gewöhnlich bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine in Folge reichlicher Anwesenheit von Phenol klebrige, krystallinische Masse zurück, die man durch Verreiben mit Eisessig reinigt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin ist die Substanz rein. Sie bildet (aus Ligroin) farblose, un durchsichtige Krystallwarzen, die, rasch erhitzt, bei 126—127° schmelzen. Da beim Schmelzpunkt Spaltung in Acetophenon und Benzophenon eintritt, ist dieser besonders von der Art des Erhitzens abhängig. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Product nicht mehr. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroin. Bei Anwendung von Lösungsmitteln, deren Siedepunkt höher liegt als der Schmelzpunkt des Carbinols, ist der Ketonspaltung wegen Vorsicht zu empfehlen. Erhitzt man z. B. beim Um-

krystallisiren aus hochsiedendem Ligroin höher als 130°, so fällt beim Erkalten nichts mehr aus und intensiver Acetophenongeruch ist bemerkbar. Dieser Versuch zeigt auch, dass die Spaltung intramolekular verläuft. Das Carbinol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, Wasser entfärbt diese Lösung sofort. Leitet man in die Benzol- oder Chloroform-Lösung des Carbinols trockne Salzsäure ein und versetzt alsdann mit Zinttetrachlorid, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelbroth, ein Zeichen, dass Doppelsalzbildung eintritt. Ein solches konnte bisher allerdings nicht isolirt werden.

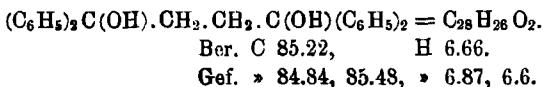
0.1218 g Sbst.: 0.3709 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.5522 g CO₂, 0.0978 g H₂O.



Bernsteinsäureester.

Versuchsanordnung und Mengenverhältnisse sind dieselben wie beim Oxalester. Schon beim Versetzen mit Wasser fällt der grösste Theil des Reactionsproductes als weisse Masse aus, den Rest gewinnt man durch Verdunsten der ätherischen Lösung. Ausbeute quantitativ. Nadeln aus Eisessig oder Alkohol vom Schmp. 202°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist röthlich gefärbt.

0.1183 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 0.5353 g CO₂, 0.1015 g H₂O.



Zürich. Chemisches Institut der Universität.

396. Herbert N. McCoy: Ueber das Entstehen des Radiums.
(Eingegangen am 6. Juni 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Es scheint eine Tendenz der Chemiker zu bestehen, radioactive Substanzen in zwei Klassen zu trennen. Zur ersten Klasse gehören die dauernd activen Substanzen wie Uranium, Thorium und Radium; zur zweiten Substanzen wie Uranium X, Thorium X, die Radiumemanation und Polonium, deren Aktivität nur temporär ist. Die Aktivität der letzteren Klasse verschwindet in einigen Fällen in wenigen Minuten, in andern Fällen im Laufe von wenigen Monaten. In diesen