

Erweiterung nach unten, welche die leicht erreichbaren Temperaturgrenzen durch Einführung des flüssigen Stickstoffs in das Laboratorium erfahren, willkommen heissen. Der oben beschriebene Verflüssiger, den die Werkstätten von R. Gradenwitz in Berlin mir in trefflicher Ausführung geliefert haben, ist natürlich auch zur Condensation anderer Gase brauchbar, deren kritische Temperatur nicht unter den Siedepunkt leicht zugänglicher Kühlmittel fällt. Es soll mich freuen, wenn er von den Herren Fachgenossen recht viel in Gebrauch genommen wird; nur die Arbeiten über das Molekulargewicht des flüssigen Stickstoffs möchten wir gerne noch einige Zeit allein und ungestört fortsetzen.

Anorganisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.

175. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Ueber einige Condensationsproducte des Asarylaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 14. März 1906.)

Condensationsproducte, deren eine Componente Asarylaldehyd bildet, sind — unseren Kenntnissen nach — bis jetzt nur drei bekannt, und zwar das Phenylhydrazon¹⁾, das Azin²⁾, welche Buttlerow und Rizza, sowie L. Gattermann und F. Eggers — zur Identificirung des Aldehyds — dargestellt hatten, und ferner das Oxim³⁾, dessen Darstellungsmethode und eigenthümliche Modificationen R. Fabinyi beschrieb.

Asarum Europeum wächst in den Wäldern der Umgebung von Kolozsvár in reichlicher Menge. Aus den im Frühherbst gesammelten Wurzeln erhielten wir durch Destillation mit Wasserdampf eine erhebliche Menge von Asaron und benutzten diese Gelegenheit, Asarylaldehyd und einige Condensationsproducte desselben darzustellen, über welche wir im Folgenden berichten.

Darstellung des Asarylaldehyds.

Eine Methode zur Darstellung des Asarylaldehyds haben zuerst Buttlerow und Rizza¹⁾ angegeben. Sie oxydirten Asaron durch Kaliumpermanganat im Kohlensäurestrom. Hierauf folgte — viel

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 3.

²⁾ Diese Berichte 32, 289 [1899].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 578.

später — die schöne synthetische Darstellungsmethode von L. Gattermann und F. Eggers¹⁾. Im Besitze von ansehnlichen Mengen von Asaron bedienten wir uns der Methode von Buttlerow und Rizza, doch mit der für sehr zweckmässig gefundenen Abänderung, dass wir die Oxydation des Asarons mit Kaliumpermanganat, in Natriumhydrocarbonatlösung ausführten. Unter diesen Verhältnissen bildet sich der Aldehyd viel schneller, in reinerem Zustande und mit besserer Ausbeute wie bei der Anwendung von Kohlensäure.

Die Oxydation wurde auf folgende Weise ausgeführt: Wir suspendirten je 15 g Asaron in einer siedenden Lösung von 40 g Natriumhydrocarbonat in 600 g Wasser, die sich in einem emaillirten Topfe befand, und liessen während einer halben Stunde, unter fortdauerndem Umrühren mit der Turbine, aus einem Tropftrichter eine lauwarme Lösung von 25 g Kaliumpermanganat in 400 g Wasser hinzufließen. — Aus der von Mangansuperoxyd noch heiss abfiltrirten Lösung scheidet sich der Asarylaldehyd — nach dem Abkühlen — in hellgelben Nadeln ab, die sofort den richtigen Schmp. (114°) zeigen. — Ausbeute ca. 50—56 pCt.

Aus der Mutterlauge kann nach dem Ansäuern Trimethoxy-benzoëssäure in wechselnder — jedoch geringer — Menge gewonnen werden.

Semicarbazon des Asarylaldehyds,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Molekulare Mengen Asarylaldehyd und Semicarbazid (aus dem Chlorhydrat und Natriumacetat) wurden in alkoholischer Lösung zusammengeworfen. Das Semicarbazon scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag in 24 Stunden vollständig aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse, kleine, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 205—206°.

0.3618 g Sbst.: 0.7292 g CO_2 , 0.1830 g H_2O . — 0.2411 g Sbst.: 36.4 ccm N (22°, 733 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 52.17, H 5.92, N 16.47.
 Gef. » 52.08, » 5.61, » 16.72.

Trimethoxybenzyliden- β -naphthylamin,
 $\text{C}_{11}\text{H}_7\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$.

Man bringt molekulare Gewichtsmengen von Asarylaldehyd und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung zusammen. — Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Blättchen aus, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 134° schmelzen. Sie lösen sich leicht auch in Benzol und Aether.

0.1794 g Sbst.: 0.4908 g CO_2 , 0.0995 g H_2O . — 0.2801 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 727 mm).

¹⁾ Diese Berichte 32, 289 [1899].

$C_{20}H_{19}NO_3$. Ber. C 74.76, H 5.89, N 4.36.

Gef. » 74.61, » 6.10, » 4.49.

Das salzsaure Salz, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet glänzend-rothe, rhombische Krystalle mit blauem Reflex. Seine wässrige Lösung ist gelb.

0.2105 g Sbst.: 0.5161 g CO_2 , 0.1071 g H_2O . — 0.3343 g Sbst.: 11.3 ccm N (19.5°, 724 mm). — 0.4084 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 728 mm). — 0.7127 g Sbst.: 20.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.3370 g Sbst.: 8.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HCl$. Ber. C 67.13, H 5.59, N 3.91, HCl 10.21.

Gef. » 66.86, » 5.66, » 3.66, 3.85, » 10.30, 10.53.

Hexamethoxy-dibenzyliden-benzidin,



Ein Mol.-Gew. Benzidin wurde mit zwei Mol.-Gew. Asarylaldehyd in Alkohol gelöst und einige Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen scheiden sich sehr feine Nadelchen aus, die sich in Alkohol und Aether schlecht lösen, besser in Benzol und sehr gut in Chloroform.

0.1940 g Sbst.: 0.5055 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$C_{32}H_{32}O_6N_2$. Ber. C 71.11, H 5.92.

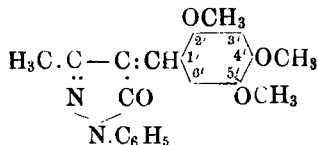
Gef. » 71.03, » 6.07.

Das salzsaure Salz bildet bordeauxrothe, feine, -nadelförmige Mikrokrystalle, die zum Reinigen aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.

0.2701 g Sbst.: 9.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{32}H_{32}O_6N_2(HCl)_2$. Ber. HCl 11.90. Gef. HCl 12.29.

(2'.4'.5')-Trimethoxybenzyliden-(4)-phenyl-(1)-methyl-(3)-pyrazolon-(5), (Asaryliden-phenyl-methyl-pyrazolon).



Knorr¹⁾ zeigte, dass das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Aldehyden leicht in Reaction tritt und dass die gebildeten Condensationsproducte den Indogeniden der Indigoreihe entsprechen und gleich diesen gelb bis roth gefärbte Körper darstellen.

Es erschien von Interesse, die Einwirkung von Asarylaldehyd auf das Phenyl-methyl-pyrazolon zu studiren. Wir fanden, dass Asa-

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 179.

rylaldehyd mit Phenyl-methyl-pyrazolon in alkoholischer Lösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, äusserst leicht reagirt und schöne, orangerothe, seideglänzende, feine, lange Nadeln bildet, die in Alkohol ziemlich, in Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Schmp. 230°.

0.1677 g Subst.: 0.4188 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.3985 g Subst.: 30.8 ccm N (23°, 724 mm).

C₂₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 68.18, H 5.68, N 7.95.

Gef. » 68.10, » 6.19, » 8.30.

Um festzustellen, ob sich in diesem Falle nicht etwa ein Bispyr-
azolon bildete, haben wir auch das Molekulargewicht bestimmt. Die
gefundene Zahl entspricht der obigen Formel.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach
Beckmann bestimmt. Lösungsmittel Urethan:

Substanz: 0.1810 g. Urethan: 18.57. Depr.: 0.145°.

Ber. Mol. 352. Gef. Mol. 334.

Trimethoxybenzal-aceton,

(Asaryliden-aceton) (CH₃O)₃C₆H₂.CH:CH.CO.CH₃.

Aldehyde vereinigen sich mit Aceton — wie Claisen und
Ponder¹⁾ gezeigt haben — leicht nach der Formel:

R.CH:CH.CO.CH₃.

Auch Asarylaldehyd kann mit Aceton unschwer condensirt
werden. Wir benutzten folgendes Verfahren:

2 g Asarylaldehyd und 0.8 g Aceton werden in 25 ccm Alkohol gelöst,
zu der Lösung unter Umschütteln und mässigem Erwärmen (40—50°) ½ ccm
40-proc., wässrige Natronhydratlösung tropfenweise hinzugefügt und dann für
24 Stunden an einen lauwarmen Ort gestellt. Nach dieser Zeit wird das
gelb gewordene Reaktionsgemisch mit etwas Wasser verdünnt und gut auf-
geschüttelt.

Es scheiden sich sofort orangegelbe, feine Blättchen aus, die nach
Umkristallisiren aus heissem Alkohol constant bei 173° schmelzen.
Sie lösen sich schlecht in Aether, leicht in Aceton, Eisessig, in
siedendem Benzol und äusserst leicht in Chloroform. Von concen-
trirter Schwefelsäure werden sie mit kirschrother Farbe aufgenommen.

0.1742 g Subst.: 0.4207 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1202 g Subst.: 0.2902 g
CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 65.80, H 6.77.

Gef. » 65.86, 65.81, » 6.60, 6.61.

Die Chloroformlösung wird durch Zuführen von Brom dunkel
grünlich-blau gefärbt; mehr Brom lässt die Farbe verschwinden, und

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 139.

die Lösung wird wieder hellgelb. — Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein harziges Product zurück. — In Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt, bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein gelber, krystallinischer Rückstand — wahrscheinlich das Dibromid — zurück, doch ist dasselbe mit sehr vielem, harzigem Product verunreinigt.

Asarylydenaceton liefert in alkoholischer Lösung beim Erwärmen mit Jod eine Jodverbindung, die sich aus der Lösung mit metallglänzender, dunkel bläulich-grüner Farbe in baumwollartigen Krystallen ausscheidet — Beim Kochen mit Wasser giebt diese Verbindung Jod ab, und man erhält das Asarylydenaceton unverändert zurück.

Die Analysen gaben keine Zahlen, die für ein nach der erwarteten Formel $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CHJ}\cdot\text{COCH}_3$ zusammengesetztes Product stimmen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{J}_2$. Ber. C 31.83, H 3.26, J 51.83.

Gef. » 39.35, » 3.94, » 42.19.

Asarylydenaceton bildet in absolut-alkoholischer Lösung beim Behandeln mit trockenem Salzsäuregas leicht ein Oxoniumsalz. — Die Krystalle dieser Verbindung sind auch baumwollartig und besitzen bläulich-grüne Farbe mit Metallglanz. — Sie sind sehr zersetzlich. — Die Salzsäure- und Chlor-Bestimmungen der im Vacuum neben Aetzkali getrockneten Substanz ergaben nur annähernde Resultate.

0.7259 g Sbst.: 22.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.3333 g Sbst.: 0.1530 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\cdot\text{HCl}$. Ber. HCl 13.39, Cl 13.02.

Gef. » 11.31, » 11.35.

α -Trimethoxybenzal-methyl-äthyl-keton,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$.

C. Harries und H. Hans Müller¹⁾ stellten fest, dass bei der Condensation von Aethylmethylketon mit Benzaldehyd, bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge, man zum α -Benzalmethyläthylketon gelangt und beim Einleiten von Salzsäuregas zum γ -Benzalmethyläthylketon. — Es konnte angenommen werden, dass die Condensation von Methyl-äthyl-keton mit Asarylaldehyd analog verläuft, und dass sich mittels alkalischer Condensationsmittel α -Trimethoxybenzal-methyl-äthylketon bildet.

2 g Asarylaldehyd und 1 g Methyläthylketon werden unter Erwärmen in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm 40-procentiger, wässriger Natronhydratlösung versetzt. — Nach 24 Stunden fügt man noch 2 ccm Natronhydratlösung zu und schüttelt gut um. — Nach einigen

¹⁾ Diese Berichte 35, 966 [1902].

Stunden scheiden sich hellgelbe Krystalle aus, deren Ausfallen durch Zugabe von etwas Wasser beschleunigt wird. — Aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schmelzen die hellgelben Krystalle bei 155°. — Sie sind schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und äusserst leicht in Chloroform. — Die letztere Lösung wird durch Zugabe von Brom intensiv roth gefärbt. — In Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt, liefert die Verbindung nur harzige Producte.

0.1744 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 67.20, H 7.20.

Gef. » 67.36, » 7.13.

α -Trimethoxybenzal-methyl-propyl-keton,
(CH₃O)₃C₆H₂.CH:CH.CO.CH₂.CH₂.CH₃.

In gleicher Weise wurden 2 g Asarylaldehyd und 1 g Methyl-propyl-keton in alkoholischer Lösung mit 40-procentiger Natronhydratlösung behandelt. Das Condensationsproduct stellt — aus Alkohol umkrystallisirt — gelbe Nadelchen dar, die bei 87° schmelzen. — Sie lösen sich sehr leicht in Chloroform.

0.1852 g Sbst.: 0.4604 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.4324 g CO₂, 0.1174 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₄. Ber. C 68.18, H 7.57.

Gef. » 67.80, 67.77, » 7.36, 7.49.

Trimethoxybenzal-bisacetophenon,
(CH₃O)₃C₆H₂.CH(CH₂.CO.C₆H₅)₂.

2 g Asarylaldehyd und 2.5 g Acetophenon werden in 20 g Alkohol gelöst und die Lösung — nach dem Hinzufügen von 10 g 40-procentiger Natronlauge — 1/4 Stunde auf 60—65° erwärmt. — Nach einiger Zeit erstarrt das Reactionsgemisch zu einem weissen Krystallbrei.

Das Trimethoxybenzal-bisacetophenon krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, weissen Nadelchen, die bei 119—120° schmelzen.

0.1914 g Sbst.: 0.5232 g CO₂, 0.1096 g H₂O.

C₂₆H₂₆O₅. Ber. C 74.76, H 6.19.

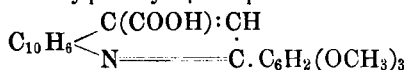
Gef. » 74.55, » 6.36.

Das Oxim des Asaryl-bisacetophenons bildet ebenfalls weisse Nadeln, welche sich in kochendem Alkohol oder Eisessig leicht lösen. — Schmp. 167—168°.

0.2741 g Sbst.: 16.0 ccm N (21°, 726 mm).

C₂₆H₂₈O₅N₂. Ber. N 6.25. Gef. N 6.35.

α -Trimethoxyphenyl- β -naphtocinchoninsäure,



Nach O. Doebner¹⁾ vereinigen sich die aliphatischen und aromatischen Aldehyde mit β -Naphtylamin und Brenztraubensäure zu der entsprechenden β -Naphtocinchoninsäure.

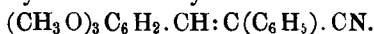
Wir haben gefunden, dass auch Asarylaldehyd dieser Reaction zugänglich ist. — Asaryl- β -naphtocinchoninsäure bildet sich leicht. — Zu ihrer Gewinnung werden Brenztraubensäure und Asarylaldehyd (je 1 Mol.) mit einem geringen Ueberschuss des Letzteren in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung wird β -Naphtylamin (1 Mol.), ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. — Schon während des Kochens scheiden sich aus der Lösung feine, gelbe, filzige Nadeln aus, die nach dem Abkühlen von der Flüssigkeit getrennt und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden. — Sie sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei 258°.

0.1799 g Sbst.: 0.4678 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.2188 g Sbst.: 7.8 ccm N (21°, 727 mm).

C₂₃H₁₉O₅N. Ber. C 70.95, H 4.88, N 3.59.

Gef. » 70.91, » 4.77, » 3.87.

α -Phenyl-trimethoxy-zimmtsäurenitril,



Nach der von V. Meyer²⁾ entdeckten Reaction vereinigt sich Benzylcyanid mit Benzaldehyd leicht zu α -Phenyl-zimmtsäurenitril und nach den Versuchen von H. V. Frost³⁾, A. Bistrzycki und E. Stelling⁴⁾, W. Borsche und F. Streitberger⁵⁾ auch mit substituirten Benzaldehyden zu analogen Condensationsproducten.

Asarylaldehyd vereinigt sich mit Benzylcyanid in alkoholisch-alkalischer Lösung in ähnlicher Weise zu α -Phenyl-trimethoxyzimmtsäurenitril. Diese Verbindung kann man auf folgende Weise darstellen: Je 3 g Asarylaldehyd und Benzylcyanid werden in 30 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 3.5 g Natriumhydroxyd in 12 g Wasser hinzugefügt und das Ganze einen Tag an einem lauwarmen Orte sich selbst überlassen. — Während dieser Zeit scheidet sich das Nitril in gelblich grünen Nadeln ab, die nach Umkrystallisiren aus heissem Eisessig oder Alkohol einen Schmelzpunkt von 147—148° zeigen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 352, 2020 [1894].

²⁾ Diese Berichte 21, 356 Anm. [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. 250, 157 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 3081 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 3163 [1904].

0.1765 g Sbst.: 0.4732 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 730 mm).

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. C 73.22, H 5.76, N 4.74.

Gef. » 73.11, » 5.82, » 4.81.

Die Verseifung des Nitrils zu der entsprechenden Säure ist uns nicht gelungen. — Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Bombenrohr erhielten wir keine günstigen Resultate.

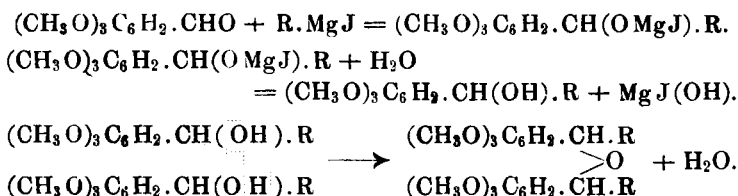
Bei der Ausführung einzelner Analysen und bei der Darstellung einiger Präparate unterstützte uns Hr. Dr. R. Rácz auf's beste.

176. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Ueber die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Asarylaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]
(Eingegangen am 14. März 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Grignard¹⁾ und Andere haben in einer Reihe interessanter Arbeiten gezeigt, dass sich secundäre Alkohole leicht gewinnen lassen, wenn man auf Aldehyde mit Organomagnesiumverbindungen in absolut-ätherischer Lösung einwirkt. Wir hofften, vom Asarylaldehyd ausgehend, zu analogen Verbindungen zu gelangen.

Unsere Beobachtungen aber, die wir bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid, Aethylmagnesiumjodid und Methylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd bis jetzt haben machen können, zeigen, dass die Reaction merkwürdigerweise nicht normal verläuft. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, bilden sich bei dieser Reaction nicht die erwarteten Alkohole, sondern ätherartige Verbindungen, welche (wie es auch A. Klages²⁾ bei der Darstellung des Anethols beobachtet hat) aus zwei Mol. der Carbinole durch Wasserabspaltung entstehen. Der Verlauf der Reaction zwischen Asarylaldehyd und Organomagnesiumverbindungen kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



¹⁾ Ann. d. Univ. d. Lyon 1901, 1.

²⁾ Chem.-Ztg. 29, 20 [1905].