

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.

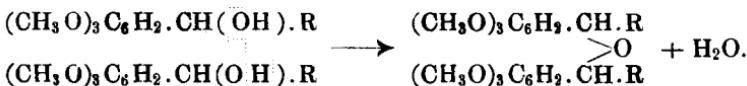
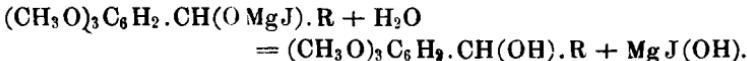
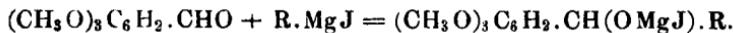
Bei der Ausführung einzelner Analysen und bei der Darstellung einiger Präparate unterstützte uns Hr. Dr. R. Rácz auf's beste.

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].

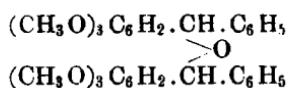
Der anomale Verlauf der Grignard'schen Reaction in unserem Falle dürfte wahrscheinlich mit der — in einer demnächst folgenden Mittheilung zu betrachtenden — Fähigkeit des Asarylcomplexes, leicht zu dimeren Verbindungen Veranlassung zu geben, im Zusammenhange stehen.

**Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd:
symm. Di-(phenyl-trimethoxyphenyl)-methyl-äther.**

0.6 g Magnesiumband wurden mit 55 g Jodbenzol und 15 ccm absolutem Aether — in bekannter Weise — in Lösung gebracht und 3.5 g Asarylaldehyd in 30 ccm Aether-Benzol-Gemisch gelöst, allmählig — unter Abkühlung — hinzugefügt. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, nach dessen vollständiger Abscheidung das Reactionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die wässrige Schicht vom Aether getrennt und alsdann noch zweimal mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether liess nach dem Verjagen ein schmierieges, dunkelgelbes, mit einem festen Körper durchsetztes Product zurück. Der harzige Theil konnte durch Auflösen in Alkohol von dem festen Körper getrennt und der Letztere aus siedendem Benzol, nach Zugabe von etwas Ligroin, umkristallisiert werden. Wir erhielten 1.5 g von demselben.

Diese Verbindung bildet feine, farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 210° schmelzen. Sie lösen sich sehr schwierig in siedendem Alkohol, werden aber von heissem Benzol, Eisessig oder Chloroform leicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit intensiv rother Farbe. Beim Zusammenschütteln mit concentrirter Salzsäure tritt ebenfalls eine Rothfärbung ein, die nach 24 stündigem Stehen in Blau übergeht.

Den Analysen, Molekulargewichts- und Methoxyl-Bestimmungen nach ist diese Verbindung der Aether des Phenyl-trimethoxyphenyl-carbinols:



Folgende Resultate stimmen mit dieser Formel vollkommen überein.

0.2056 g Sbst.: 0.5473 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 0.1803 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 0.5052 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₇. Ber. C 72.45, H 6.41.
Gef. » 72.59, 72.77, 72.44. » 6.44, 6.45, 6.41.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol.
 $K = 26.7.$

Substanz g	Lösungsmittel g	Erhöhung	M.
0.2503	17.57	0.070°	542
0.3411	20.10	0.085°	532
0.2858	16.50	0.080°	576
0.2011	15.50	0.070°	495

Ber. Mol. 530. Gef. Mol. 536.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2661 g Sbst.: 0.6904 g AgJ.

Ber. OCH_3 35.09. Gef. OCH_3 34.38.

Einwirkung von Aethylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd:
 3.4-Di-(1.2.5-trimethoxyphenyl)-2-hexen.

Wir brachten 0.6 g Magnesium mit 4 g Jodäthyl zur Reaction und liessen zu der Lösung 3.5 g des Aldehydes in benzol-ätherischer Lösung — unter Kühlung — zutropfen. Das Reactionsproduct wurde nun mit Eis zersetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Aether abgetrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein dickflüssiges, gelbes Oel zurück, aus welchem sich nach Behandeln mit Alkohol feine Krystallchen ausschieden. Aus Alkohol wird das Product in schönen, kleinen, weissen Blättchen erhalten. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe. Von concentrirter Salzsäure werden die Krystalle ebenfalls roth gefärbt, aber es tritt bei dieser Reaction nach 24 Stunden keine Blaufärbung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwas über 1.3 g.

Die Resultate der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen entsprechen weder dem erwarteten symmetrischen Di-(äthyl-trimethoxyphenyl)methyl-äther, noch dem Aethyl-trimethoxyphenyl-carbinol, oder der betreffenden Propenylverbindung (Asaron, Schmp. 61°), welche sich bei dieser Reaction eventuell hätte bilden können, sondern sprechen für das Vorliegen des 3.4-Di-(1.2.5-trimethoxyphenyl)-2-hexens, was auch durch das weitere Verhalten des Körpers gegen Brom bestätigt wurde.



0.1963 g Sbst.: 0.4985 g CO_2 , 0.1355 g H_2O . — 0.1827 g Sbst.: 0.4625 g CO_2 , 0.1258 g H_2O .

$C_{24}H_{32}O_6$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.30, 69.04, » 7.66, 7.65.

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

Sbst. I: 0.1970 g; II. 0.5886 g; Urethan 15 288 g. — Depr. I: 0.16⁰; II. 0.47⁰.

Ber. Mol. 416. Gef. Mol. 403, 409.

Es hat also schon bei der Umsetzung der Magnesiumverbindung mit dem angesäuerten Wasser die Zersetzung des Aethers unter Wasseraustritt stattgefunden, ohne dass eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid bzw. einer anderen wasserentziehenden Substanz oder stärkeres Erhitzen nothwendig gewesen wäre.

Für das Austreten des Wassers aus der in der Formel der neuen Verbindung angegebenen Stelle und dementsprechende Bildung einer 4- β -Hexylenkette spricht der Umstand mit, dass weder der oben beschriebene symmetrische Di-(phenyl-trimethoxyphenyl-)methyl-äther, noch der weiter unten erwähnte symmetrische Di-(methyl-trimethoxyphenyl-)methyl-äther unter den angeführten Bedingungen zur Wasserabgabe befähigt erscheint. In den beiden letzteren Verbindungen befindet sich nämlich an dem in der Formel des hexylengebenden Condensationsproductes mit einem Stern bezeichneten Orte eine Phenyl- resp. Methyl-Gruppe an Stelle des reactionsfähigen Methyleins.

Der neue Körper liefert bei der Einwirkung von Brom auf seine Lösung in Schwefelkohlenstoff leicht ein Additionsproduct.

Wird nämlich die Lösung dieser Verbindung in Schwefelkohlenstoff, unter fortwährendem Umschütteln, mit der für das Dibromid nöthigen Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt, so findet Entfärbung statt. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb eine krystallinische Masse zurück. Zum Umkristallisiren wurde mit wenig Ligroin versetztes Benzol benutzt, aus dem das Product in kleinen Nadeln von weißer Farbe auskrystallisierte. Das Dibromid färbt sich nach einiger Zeit grau. Schmp. 104—106⁰ unter Zersetzung.

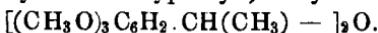
0.1762 g Sbst.: 0.8258 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 0.1200 g AgBr.

$C_{24}H_{32}O_6Br_2$. Ber. C 50.00, H 5.5, Br 27.77.
Gef. » 50.42, » 5.61, » 27.74.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd.
symm. Di-(methyl-trimethoxyphenyl-)methyläther.

Lässt man Asarylaldehyd auf die berechnete Menge Magnesiumjodmethyl einwirken, so erhält man nach dem Zersetzen der Magne-

siumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, durch Ausäthern den *symm.* Di-(methyl-trimethoxyphenyl-)methyläther:



Derselbe krystallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten Kry-stallen vom Schmp. 111.5°.

0.1652 g Sbst.: 0.3930 g CO_2 , 0.1089 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$. Ber. C 65.02, H 7.38.

Gef. » 64.87, » 7.32.

Wir erhielten diese Verbindung in wechselnden Mengen, jedoch immer in schlechter Ausbeute (0.2 g aus 4 g Aldehyd), einige Mal auch fast garnichts. Ihre Bildung ist von der genauen Einhaltung gewisser Bedingungen der Ausführung des Versuches abhängig.

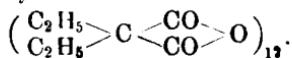
Kolozsvár, den 10. März 1906.

177. Alfred Einhorn und Heinrich von Diesbach:
Ueber Anhydride der Diäthyl-malonsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laborat. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. März 1906.)

Bringt man Diäthylmalonylchlorid mit einer verdünnten wässrigen Pyridinlösung zusammen, so erhält man in reichlicher Menge eine neue Verbindung, welche zwar in Benzol leicht, in Aether, Essigester und Aceton schwerer löslich ist, die sich aber, allen Bemühungen zum Trotz, nicht umlösen lässt. Dieselbe wurde daher nur durch Behandeln mit Soda, Salzsäure und Wasser gereinigt und dabei als ein schwach-gelblich gefärbtes, amorphes Pulver erhalten, welches bei 80—85° schmilzt und sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt. Die Verbindung erwies sich beim näheren Studium als ein hochmolekulares Anhydrid der Diäthyl-malonsäure von der Formel:



0.2256 g Sbst.: 0.4864 g CO_2 , 0.1464 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 59.15, H 7.03.

Gef. » 58.80, » 7.22.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.503 g Sbst.: 23.3 g Aethylenbromid, 0.144° Erniedrigung.

$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3)_n$. Ber. M 1704. Gef. M 1760.

¹⁾ Vergl. die Patentanmeldung von Kalle & Co. in Biebrich am Rhein No. 127889.