

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.

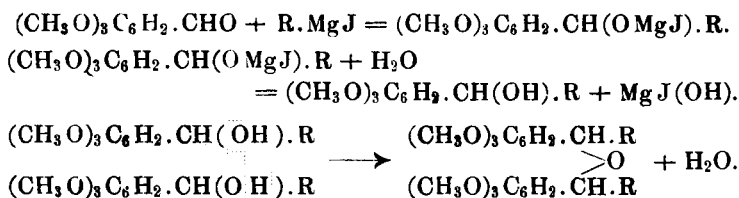
176. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Ueber die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Asarylaldehyd.

[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].

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 ⁰	542
0.3411	20.10	0.085 ⁰	532
0.2853	16.50	0.080 ⁰	576
0.2011	15.50	0.070 ⁰	495

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

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

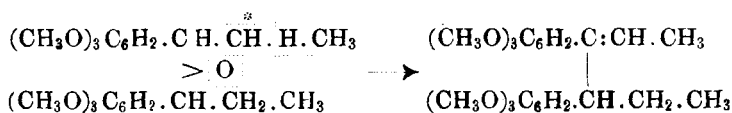
0.2661 g Sbst.: 0.6904 g AgJ.

Ber. OCH₃ 35.09. Gef. OCH₃ 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 Kryställchen 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 CO₂, 0.1355 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 0.4625 g CO₂, 0.1258 g H₂O.

$C_{24}H_{32}O_6$. 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: 0.16° ; II. 0.47° .

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 bezw. 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 Methylens.

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 Umkrystallisiren wurde mit wenig Ligroïn versetztes Benzol benutzt, aus dem das Product in kleinen Nadeln von weisser Farbe auskrystallisirte. Das Dibromid färbt sich nach einiger Zeit grau. Schmp. $104-106^{\circ}$ unter Zersetzung.

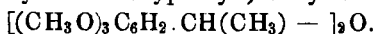
0.1762 g Subst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1860 g Subst.: 0.1200 g AgBr.

$C_{24}H_{32}O_6Br_2$. 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 krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 111.5°.

0.1652 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₇. 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.

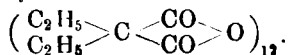
177. Alfred Einhorn und Heinrich von Diesbach:

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 CO₂, 0.1464 g H₂O.

C₇H₁₀O₃. Ber. C 59.15, H 7.03.

Gef. » 58.80, » 7.22.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.503 g Sbst.: 23.3 g Aethylenbromid, 0.1440 Erniedrigung.

(C₇H₁₀O₃)₁₂. Ber. M 1704. Gef. M 1760.

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