

2.6-Dinitrophenol-4-methylsulfoxyd (Formel XIII).

Das Dinitrosulfid wird in 5 Teilen Eisessig gelöst, 0.2–0.3 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) zugesetzt und gelinde erwärmt. Die Oxydation tritt sofort ein und ist rasch beendet, man fällt mit Wasser aus und kristallisiert aus heißem Wasser um.

Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 150°, in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser leicht löslich. Alkali löst ohne Veränderung; beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure wird das Sulfid zurückgebildet.

0.1561 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 15.5 ccm N (13°, 752 mm).

C₇H₆N₂SO₆. Ber. C 34.12, H 2.46, N 11.41.

Gef. » 34.07, » 2.88, » 11.85.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkristallisiert. Derbe, gelbe Nadeln, unter Zersetzung bei 137° schmelzend, in Alkohol, Eisessig, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin.

0.1869 g Sbst.: 0.1584 g BaSO₄.

C₉H₈SN₂O₇. Ber. S 11.13. Gef. S 11.15.

422. N. Zelinsky und J. Gutt: Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen.

[Aus d. Laboratorium f. Organische u. Analytische Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

In der Hoffnung, aus Trimethylenbromid nach der bekannten Methode mittels Magnesium und Kohlensäure Glutarsäure synthetisieren zu können, haben wir 10.1 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) gut fraktioniertes Trimethylenbromid in 3–4 Volumen absolutem Äther gelöst und in die Lösung unter Abkühlung allmählich 18 g ($\frac{3}{4}$ At.) Magnesiumpulver hineingebracht. Nach jedesmaligem Eintragen tritt eine stürmische Reaktion mit Gasentwicklung ein. Das Gas wurde gesammelt (ca. 5 l) und erwies sich als Trimethylen (die Bildung von Trimethylen bei dieser Reaktion ist schon früher von Grignard beobachtet worden), dem aber eine nicht unbeträchtliche Menge Propylen beigemischt war. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Eine große Menge Magnesium blieb unverbraucht. Nach darauffolgendem Einleiten von trockenem Kohlensäuregas wurde das Reaktionsprodukt in üblicher Weise mit Wasser zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit

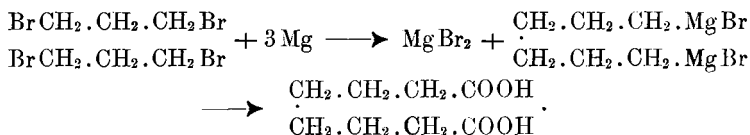
Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde zwecks Trennung von neutralen Nebenprodukten mit wäßrigem Alkali extrahiert; die wäßrige Lösung nach dem Waschen mit Äther wiederum angesäuert und mit Äther ausgezogen. Auf solche Weise erhielten wir eine geringe Menge (ca. 2 g) einer krystallinischen Säure, die, aus Benzol und Ligroin krystallisiert, bei 140° schmolz.

0.1796 g Sbst.: 0.3652 g CO₂, 0.1310 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.13, H 8.11.

Gef. » 55.45, 54.83, » 8.16, 8.02.

Es hat sich also nicht die gesuchte Glutarsäure, sondern Korksäure¹⁾ gebildet. Die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig, da die Reaktion vorherrschend im Sinne der Trimethylenbildung verläuft. Die Ausbeute ist auch dann nicht befriedigend, wenn man das Magnesium unter gleichzeitigem Einleiten der Kohlensäure hinzugibt. Die Reaktion verläuft zweifellos nach folgendem Schema, indem man als bewiesen ansehen darf, daß als intermediäres Produkt Hexamethylen-1.6-dimagnesiumbromid entsteht:



Die in diesem Versuche außer Kohlenwasserstoffen erhaltenen neutralen, übel riechenden Nebenprodukte haben keinen konstanten Siedepunkt und wurden nicht näher untersucht.

423. N. Zelinsky und J. Gutt: Ein Beitrag zur Kenntnis des Hexahydro-benzaldehyds.

[Laboratorium für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Als vor 4 Jahren der eine von uns²⁾ das Verhalten von Trioxy-methylen gegen magnesiumorganische Verbindungen studierte und sich als Resultat dieser Arbeit die Synthese des Cyclohexylcarbinols³⁾ aus dem Naphtha-Hexamethylenchlorid ergab, wurden auch sofort Versuche

¹⁾ Vergl. unsere vorläufige Mitteilung im Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 630 [1905].

²⁾ N. Zelinsky, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1903**, 434.

³⁾ Vergl. die späteren Angaben über diese Reaktion von P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. rend **139**, 343 [1904].