

zuerst bei 5 mm bis über 60° vordestilliert und dann den Glycidester erhalten, der bis gegen 117° überging (Sdp.₁₈ nach Doeuvre 143—145°). Ausbeute 23 g Ester aus 6 g Natrium, d. h. 50% mehr als bei Verwendung trocknen Äthylats.

2) Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung.

Nach Doeuvre wird mit 10-proz. alkohol. Kalilauge in geringem Überschuß verseift und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ausgeäthert. Die Glycidsäure wird zweckmäßig durch Ausschütteln mit Natronlauge von etwas im Äther gelöst bleibendem Methyl-heptenon getrennt. Nach erneutem Ansäuern, Ausäthern und Trocknen wird im Vakuum destilliert, wobei das Dimethyl-heptenal bei etwa 60° (12 mm) übergeht. Sdp.₁₉ nach Doeuvre 80°.

3) Reduktion, Veresterung, Semicarbazon.

1 g Dimethyl-heptenal in 20 ccm 96-proz. Alkohol wurde mit einigen Tropfen Eisessig und Phenolphthalein versetzt und dann mit 9 g Natriumamalgam (2-proz.) unter Schütteln reduziert, wobei die Reaktion durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer gehalten wurde. Nach etwa 40 Min. wurde mit Wasser und etwas Sodalösung versetzt und ausgeäthert.

Eine kleine Menge des so erhaltenen Dimethyl-heptenols wurde über den Phthalsäure-ester gereinigt; es zeigte jetzt $n_D^{25} = 1.4586$ statt 1.4547, war also noch nicht ganz rein⁶⁾. Der Geruch ist dem des rohen Yacarols ähnlich, aber weniger intensiv rosenartig.

Ferner wurde 1 g mit 1.3 ccm Brenztraubensäure 3 Stdn. im Ölbad erhitzt (Außentemperatur 120—130°), mit verd. Sodalösung versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde eine Lösung von 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1.5 g Kaliumacetat in 5—10 ccm Wasser zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, wobei das zunächst ölig ausfallende Semicarbazon fest wurde. Nach mehreren Stdn. wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit wenig Wasser und dann aus Petroläther mit etwas Benzol wurde das Semicarbazon in Form von Nadeln oder undeutlichen, oft zu kugeligen Aggregaten vereinten Prismen vom Schmp. 100° (korr.) erhalten⁷⁾.

$C_{13}H_{23}O_3N_3$. Ber. C 57.96, H 8.61, N 15.61.

Gef. „ 58.73, „ 8.66, „ 15.02.

⁶⁾ An dieser Stelle sei der Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias für die leihweise Überlassung eines Refraktometers gedankt.

⁷⁾ Das entsprechende Semicarbazon des Yacarols schmilzt bei 109° und die Analyse stimmt auf einen Alkohol C_{10} .

Berichtigungen.

Jahrg. 69 [1936], Heft 7, S. 1769, 20 mm v. u. lies: „Benzyl... 91.9“ statt „Benzyl... 92“; ebenda S. 1771 ist das in Tab. 5 für die Umsetzung von NH_4Cl mit $C_2H_5 \cdot MgCl$ angebrachte Minuszeichen — durch ein einfaches Pluszeichen + zu ersetzen.

Jahrg. 69 [1936], Heft 7, S. 1792, 6. Zeile v. o. lies: „1933“ statt „1930“.