

Auch das Diphenylcyclooctadien verhält sich gegen Brom indifferent und wird durch Permanganat sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung äusserst schwer angegriffen. Nach 8-tägigem Kochen hatte sich eine sehr kleine Menge Benzoësäure gebildet.

Bei vorstehender Untersuchung, welche fortgesetzt wird, bin ich mit grossem Geschick und Sachkenntniss von Hrn. Dr. S. Gärtner unterstützt worden, dem ich hierfür zu bestem Danke verpflichtet bin.

344. N. Zelinsky: Ueber das Verhalten von Diketonen zu Magnesium-organischen Verbindungen¹⁾.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 30. Mai 1902.)

Die stark ausgeprägte Reactionsfähigkeit der Magnesium-organischen Verbindungen, die bekanntlich in letzter Zeit seitens mehrerer Forscher in einer ganzen Reihe von Beispielen ihre Bestätigung gefunden hat, veranlasste mich, die Aufmerksamkeit auch auf das Verhalten dieser Metall-organischen Verbindungen gegenüber den Diketonen zu richten.

In vorliegender Abhandlung lege ich die von mir erlangten Resultate vor.

Diacetyl.

(Mitarbeitet von Hrn. Stud. A. Georgobiani.)

Diacetyl wurde gemäss der Angabe von Pechmann dargestellt und zur Reaction mit Magnesiummethyljodid zusammengebracht. In eine Auflösung von Magnesiummethyljodid (2 Mol.) in absolutem Aether wurde Diacetyl (1 Mol.) — ebenfalls in absolutem Aether gelöst — allmählich unter Abkühlung gegossen. Die Reaction verläuft rasch, und die complexen Magnesium-organischen Verbindungen scheiden sich krystallinisch ab. Nach Zersetzung mit etwas Essigsäure enthaltendem Eiswasser wurde die ätherische Auflösung des Reactionsproductes mit Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Aethers der Destillation unterworfen. Als einziges Product erschien in guter Ausbeute Pinakon, das zwischen 171—173° siedete und, mit Wasser zusammengebracht, sofort die charakteristischen Krystalle von Pinakonhydrat von dem Schmp. 46° lieferte.

¹⁾ In der XI. Versammlung der russischen Naturforscher und Aerzte im December 1901 in St. Petersburg vorgetragen.

Acetylaceton.

Trotzdem auch dieses Diketon leicht mit Magnesiummethyljodid reagirt, gelang es nicht, daraus das entsprechende Glykol in einigermaassen bedeutender Menge zu erhalten. Die nur in geringer Quantität isolirte Substanz war ihren Eigenschaften nach Glykolen ähnlich, siedete zwischen $100-102^{\circ}$ ($B=16\text{ mm}$) und hatte eine Zusammensetzung, die annähernd der Formel $C_7H_{16}O_2$ entsprach. Ein solch' hervorragender Unterschied zwischen Diacetyl und Acetylaceton in dem Verhalten zu Magnesium-organischen Verbindungen kann seine Erklärung in der Thatsache finden, dass Acetylaceton ein Pseudoketon ist und in refractometrischer Hinsicht (Perkin, Brühl) der Enolform entspricht.

Acetonylaceton.

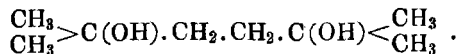
Acetonylaceton, nach Knorr aus Diacetbernsteinsäureester dargestellt, tritt äusserst glatt in Reaction mit Magnesiummethyljodid und liefert theoretische Ausbeuten an dem betreffenden Glykol. Die unter oben beschriebenen Bedingungen als Reactionsproduct entstehenden, complexen, Magnesium-organischen Verbindungen scheiden sich in krystallinischem Zustande aus und geben nach Zersetzung mit Wasser ein Glykol, das sich theilweise im Aether auflöst; die grössere Menge jedoch bleibt im Wasser gelöst, aus welchem es mit Chloroform ausgezogen wird. Nach Verjagen des Letzteren bleibt die Substanz in Krystallen zurück. Dieselben sind leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Chloroform, heissem Benzol, Toluol und Essigester; aus Essigester krystallisiren sie in ziemlich grossen, länglichen Prismen, die bei $92-93^{\circ}$ schmelzen. Krystallisirt man dieses Glykol aus Benzol oder Toluol um, so rufen die sich ausscheidenden Krystalle, so lange sie sich noch im Lösungsmittel befinden, eine schöne, grünlich-violette Fluorescenz hervor.

0.1298 g Sbst.: 0.3129 g CO_2 , 0.1450 g H_2O .

$C_8H_{18}O_2$. Ber. C 65.75, H 12.33.

Gef. » 65.74, » 12.41.

Das von mir erhaltene Dimethyl-(2.5)-hexandiol-(2.5) hat folgende Constitution:



Bei der Behandlung mit Bromwasserstoff, in Eisessig gelöst, bildet sich schon in der Kälte leicht ein Dibromid, das aus Petroläther in Prismen mit dem Schmp. $71-72^{\circ}$ krystallisirt.

0.2422 g Sbst., in Alkohol aufgelöst und mit Natrium behandelt, gaben 0.3323 g AgBr.

$C_8H_{16}Br_2$. Ber. Br 58.62. Gef. Br 58.55.

Die quantitative Umwandlung von Acetylaceton in das entsprechende Glykol dürfte wohl zweifellos dadurch bedingt sein, dass Acetylaceton ein wahres Diketon ist, was wiederum, wie bekannt (Brühl, Eykman), auch durch die refractometrischen Constanten dieses Diketons bestätigt wird.

345. N. Zelinsky und J. Gutt: Ersatz von Zink durch Magnesium bei einigen synthetischen Reactionen.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 30. Mai 1902.)

Die Einwirkung von Zink auf halogensubstituirte Fettsäureester in Gegenwart von Aldehyden (resp. Ketonen) ist bekanntlich von Reformatsky ¹⁾ untersucht worden. Dabei hat sich ergeben, dass diese Reaction eine Methode zur Darstellung von β -Oxysäuren und deren Umwandlungsproducten liefert; sie wurde sodann auch von Anderen angewandt ²⁾. So benutzte diese Reaction auch Wallach ³⁾ zur Condensation von Methyl-(1)-cyclohexanon-(3), Suberon und Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) mit Bromessigester und Brompropionester. Aus den Abhandlungen von Reformatsky und auch aus der Arbeit von Wallach und seinen Schülern ist zu ersehen, dass die erwähnten Reactionen in mehreren Fällen sehr langsam verlaufen und bei Weitem nicht immer zu guten Ausbeuten führen. Da die Magnesium-organischen Verbindungen im vorigen Jahre (Grignard, Blaise, Béhal, Masson, Valeur, Moureu, sowie der Eine von uns) sich in gewissen Fällen als äusserst reactionsfähig erwiesen haben, war es wünschenswerth in der Reaction von Reformatsky Zink durch Magnesium zu ersetzen.

Da wir die cyclischen Verbindungen nach mehreren Richtungen hin studiren, lag es nahe, dass wir auch die Einwirkung von Magnesium auf äquimolekulare Gemische von einigen cyclischen Ketonen mit halogensubstituirten Estern untersuchten.

Wir verfahren folgendermaassen:

Das betreffende cyclische Keton (1 Mol.), der halogensubstituirte Ester (1 Mol.) und Magnesium (1 Atom) wurden in Gegenwart von absolutem Aether zusammengebracht und mässig auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die Menge des Aethers darf nicht zu gross

¹⁾ Diese Berichte **20**, 1210 [1887]; **28**, 2842 [1895].

²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. **122**, 393; Tiemann, diese Berichte **33**, 563 [1900].

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **314**, 151.