

0.1738 g Sbst.: 0.2650 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O. — 0.1086 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 746 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 41.36, H 5.80, N 16.12.

Gef. » 41.58, » 5.92, » 16.04.

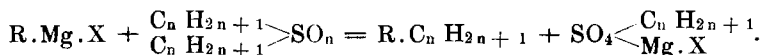
Die Säure schmilzt bei 184—186° (corr. 187—189°), nachdem sie kurz vorher gesintert ist. Sie schmeckt und reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser und successive schwerer in Alkohol, Aceton und Aether. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in schwachen Tafeln, die häufig wie dünne, an den Enden zugespitzte Prismen aussehen.

### 370. A. Werner und F. Zilkens: Ueber eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen.

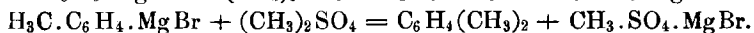
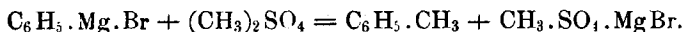
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Juni 1908.)

Für den synthetischen Aufbau von Kohlenwasserstoffen stehen nur wenige allgemeine Methoden zur Verfügung, für die aromatischen in der Hauptsache die Wurtz-Fittig'sche und die Friedel-Crafts'sche. Es wird deshalb von Interesse sein, eine neue Methode kennen zu lernen, die sich durch ihre überraschend guten Ergebnisse und durch die Einfachheit ihrer Ausführung den bis jetzt bekannten an die Seite stellt. Als Ausgangsmaterial dienen die organischen Magnesiumverbindungen, die, wie aus den Untersuchungen von Grignard hervorgeht, in vielen Fällen sehr leicht zugänglich sind, z. B. Phenylmagnesiumbromid, Tolylmagnesiumbromid u. s. w. Lässt man auf diese Verbindungen Alkylsulfate einwirken, so erfolgt schon in der Kälte ein heftiger Umsatz, sodass angemessene Kühlung nothwendig ist. Die Untersuchung hat gezeigt, dass der Umsatz nach folgender Gleichung vor sich geht:



Es vereinigen sich somit die beiden Kohlenwasserstoffreste, und der Vorgang kann zur Synthese der verschiedensten Kohlenwasserstoffe dienen. Wir haben bis jetzt Toluöl und Paraxyöl synthetisirt, indem wir auf Phenylmagnesiumbromid, resp. auf *p*-Tolylmagnesiumbromid Dimethylsulfat zur Einwirkung brachten.



Im letzten Fall haben wir bis 75 pCt. Ausbeute erhalten, sodass zu erwarten ist, dass die von uns in verschiedener Richtung in An-

griff genommenen Versuche dazu führen werden, die neue Kohlenwasserstoffsynthese zu einer praktisch werthvollen zu gestalten.

### 1. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phenylmagnesiumbromid.

90 g Brombenzol wurden in ca. 300 ccm absolutem Aether gelöst und mit 15 g Magnesiumband versetzt. Die Reaction trat bei sehr reinem Aether leicht ein. Nach 24 Stunden war fast alles Magnesium aufgelöst und zu der abgossenen Lösung wurden 72.3 g Dimethylsulfat, welches ebenfalls in Aether gelöst war, zugegeben. Es trat sehr starkes Sieden und Stossen der Flüssigkeit ein. Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser gegeben und hierauf der Dampfdestillation unterworfen. Nach dem Aether ging ein farbloses Oel über, mit kohlenwasserstoffähnlichem Geruch; zuletzt setzten sich weisse Blättchen im Kühler fest. Das Oel wurde getrocknet und fractionirt. Der bei 107—111° übergehende Theil, nochmals destillirt, ergab bei der Analyse:

0.1516 g Sbst.: 0.4952 g CO<sub>2</sub>, 0.1176 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 91.30, H 8.70.

Gef. » 91.18, » 8.88.

Zum sicheren Nachweis wurde ein Theil des Toluols nitriert. Das entstehende Ortho- und Para-Nitrotoluol wurde fractionirt und vom Paranitrotoluol der Schmelzpunkt genommen. Derselbe stimmte mit demjenigen von Paranitrotoluol überein. Die Ausbeute betrug 16.5 g Toluol, also waren 31.27 pCt. des angewandten Brombenzols in Toluol verwandelt worden.

Die im Kühler befindlichen weissen Blättchen wurden umkrytallisirt und erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Analyse als Diphenyl.

0.1352 g Sbst.: 0.4645 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 93.50, H 6.5.

Gef. » 93.72, » 6.7.

Es wurden 2.6 g Diphenyl erhalten, also 5.88 pCt. des angewandten Brombenzols hatten sich in Diphenyl verwandelt.

### 2. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Paratolylmagnesiumbromid.

50 g Parabromtoluol wurden wie vorher mit 7.1 g Magnesiumband in Reaction gebracht und dann mit 37.0 g Dimethylsulfat versetzt. Auch hier kam das Reactionsgemisch in heftiges Sieden und Stossen. In Wasser gegeben und mit Dampf destillirt ging nach dem Aether ein farbloses Oel über und zuletzt setzten sich im Kühler weisse Blättchen ab. Das Oel wurde einer dreimaligen fractionirten Destil-

lation unterworfen. Es erstarrte in einer Kältemischung, schmolz aber bei etwa 0°.

Zur Identificirung des Kohlenwasserstoffs mit Paraxylyl wurde es in das feste, gut charakterisirte 2.5-Dibromparaxylyl übergeführt, nach der Vorschrift von R. F. Fittig, W. Ahrens und L. Mattheides<sup>1)</sup>. Das gewonnene Product zeigte den Schmelzpunkt 74.5°<sup>2)</sup> und die Analyse ergab:

0.2683 g Sbst.: 0.3610 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.1917 g Sbst.: 0.2750 g AgBr.

Ber. C 36.36, H 3.07, Br 60.5.

Gef. » 36.70, » 3.07, » 60.4.

Beim obigen Versuch wurden 23 g Paraxylyl erhalten, d. h. 74.2 pCt. der Theorie.

Die Menge der im Kühler befindlichen weissen Blättchen war gering; umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt des *p*-Ditolyls.

Chemisches Universitätslaboratorium Zürich, Juni 1903.

### 371. E. Knoevenagel: Zur Kenntniss der 1.5-Diketone.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Das auffallend verschiedene Verhalten, welches die nach gleichen Methoden dargestellten 1.5-Diketone gegenüber verschiedenen Agentien, insbesondere gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin<sup>3)</sup> zeigen, hat in jüngster Zeit durch Rabe und Elze<sup>4)</sup> eine interessante Erweiterung erfahren durch das Studium des Verhaltens der 1.5-Diketone gegen Hydrazinhydrat.

Rabe und Elze beobachteten, dass der nach meinen Angaben aus Formaldehyd und Acetessigester durch Condensation mittels Piperidin bereitete Methylenbisacetessigester mit Hydrazinhydrat, wie

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 147, 25.

<sup>2)</sup> Jannasch, diese Berichte 10, 1357 [1877] gibt 75.5° an.

<sup>3)</sup> Die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin erhaltenen Resultate wurden von mir bisher zumeist nicht veröffentlicht in der Absicht, sie zum Gegenstand eines speciellen Studiums zu machen, was aber anderer Arbeiten wegen immer noch unterblieben ist und nun, nachdem Rabe das Studium der Einwirkung von Hydrazin auf 1.5-Diketone in Angriff genommen hat, nicht mehr so erforderlich erscheint. In der nachfolgenden Abhandlung veröffentliche ich daher die bis jetzt erhaltenen Resultate in der Meinung, dass sie im Zusammenhange mit den von Rabe gemachten Beobachtungen Interesse besitzen werden.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 323, 83 [1902].