

Verbindungen zu den fettaromatischen und zu den aliphatischen übergeht. Nimmt man hinzu, was aus dem Vergleich von Methylphenyltriazen und Benzylphenyltriazen hervorgeht, dass die Benzylgruppe weit beständigere Körper erzeugt als die Methylgruppe, so ist anzunehmen, dass das Dimethyltriazen eine Verbindung von grösster Labilität sein wird. Ich hoffe, bald darüber berichten zu können, ob es gelingt, dieses Stoffes habhaft zu werden.

Der Einfluss des Ersatzes aromatischer Gruppen durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste erstreckt sich auch auf die Farbe, und zwar genügt bei den freien Diazoaminoverbindungen schon die Substitution eines aromatischen Radicals durch ein aliphatisches, um Farblosigkeit hervorzurufen. Von den Silberverbindungen dagegen ist die des Diazoaminobenzols hochroth, des Methylphenyltriazens gelb, und erst die Silberverbindung des Methylbenzyltriazens ist farblos. Die Cuproverbindung des Letzteren ist aber noch schwach gelb, beim Methyl- und Aethyl-Phenyltriazen ist sie tieforange und beim Diazoaminobenzol ziegelroth¹⁾.

Was beim Uebergang von den aromatischen zu den aliphatischen Triazen an Farbe verloren geht, wird an Flüchtigkeit und an Fähigkeit, auf den Geruchssinn zu wirken, gewonnen. Diazoaminobenzol und auch Benzylphenyltriazen sind geruchlos. Methyl- und Aethyl-Phenyltriazen besitzen einen ausgesprochenen charakteristischen Geruch. Bei den Acetylderivaten dieser Verbindungen ist diese Eigenschaft noch deutlicher ausgeprägt, sie ähneln im Geruch den Zimmtsäureestern. Methylbenzyltriazen besitzt einen eigenartigen Geruch, der vielleicht als an Pilze erinnernd bezeichnet werden kann.

106. Hugo Bauer: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf zweifach-ungesättigte Ketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Januar 1905.)

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf ungesättigte Ketone wurde sowohl von Grignard selbst, als auch im Laufe der Zeit von verschiedenen anderen Chemikern ausgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurden zum Theil ungesättigte Alkohole, zum Theil auch direct unter Wasserabspaltung zweifach-ungesättigte Kohlen-

¹⁾ Die Thiele'schen Diazoaminoverbindungen sind in freiem Zustand gelb, die Salze mit Säuren sind farblos.

wasserstoffe erhalten, welche bei Anwendung von α, β -ungesättigten Ketonen Butadienverbindungen repräsentiren.

Durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Acetophenon oder Aceton bei Gegenwart von Alkali haben Diehl und Einhorn¹⁾ und später Scholz²⁾ einen einfachen Weg gezeigt, auf welchem man bequem zu zweifach-ungesättigten Ketonen gelangen kann, welche die Kohlenstoffdoppelbindungen in α, β - und γ, δ -Stellung enthalten. Es lag nun der Gedanke nahe, durch Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf solche Ketone leicht zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gelangen, welche drei Doppelbindungen in conjugirtem System nach Thiele enthalten. Sie entsprechen der allgemeinen Formulirung: $>C:CH.CH:CH.CH:C<$, sind also Hexatrienverbindungen. Zu nachstehend mitgetheilten Versuchen wurden das Cinnamyl-acetophenon und das Cinnamyl-aceton verwendet; es sollen jedoch noch substituirte Derivate derselben, sowie zweifach-ungesättigte Aldehyde in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden.

Die Erwartungen, leicht zu Hexatrienverbindungen zu gelangen, haben sich aber bis jetzt nur zum Theil erfüllt. Bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid und Aethylmagnesiumjodid auf Cinnamylacetophenon entstehen zwar Verbindungen, welche nach ihrer Synthese in Uebereinstimmung mit der Analyse als tertiäre Alkohole der Formel $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(C_6H_5)(OH).CH_2.C_6H_5$ (resp. CH_3) anzusprechen sind, doch ist mir eine Abspaltung von Wasser unter gleichzeitigem Uebergang in die gesuchten Hexatrienverbindungen noch nicht gelungen. Im Gegensatze hierzu reagirt das Cinnamyl-aceton mit Benzylmagnesiumchlorid unter sofortiger Bildung der Hexatrienverbindung; ich konnte den entsprechenden Alkohol nicht isoliren.

Auch bei diesen zweifach-ungesättigten Ketonen ist zu bemerken gewesen, dass das Cinnamyl-aceton als aliphatisches, ungesättigtes Keton viel träger mit der Magnesiumverbindung reagirt, als das Cinnamylacetophenon als aromatisches Keton. Es steht dies mit der Bemerkung von v. Fellenberg³⁾ über die Einwirkung von Magnesiumverbindungen auf ungesättigte Ketone im Einklang.

Triphenyl-hexadienol, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(C_6H_5)(OH).CH_2.C_6H_5$, entsteht in bekannter Weise aus 1 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Cinnamylacetophenon. Farblose Nadeln vom Schmp. 124—125°. Nicht zu leicht löslich in Alkohol, Aceton und Ligroin, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2920 [1885].

²⁾ Diese Berichte 28, 1726 [1895].

³⁾ Diese Berichte 37, 3578 [1904].

0.13 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.0754 g H₂O.
 C₂₄H₂₂O. Ber. C 88.3, H 6.8.
 Gef. » 87.9, » 6.5.

Diphenyl-methyl-hexadienol, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.C(C₆H₅)(OH).CH₂.CH₃, wurde aus Aethylmagnesiumjodid und Cinnamylacetophenon hergestellt. Farblose Nadeln, Schmp. 76°. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am vortheilhaftesten umkrystallisirt wird es aus Alkohol.

0.2062 g Sbst.: 0.8562 g CO₂, 0.1365 g H₂O.
 C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.4, H 7.6.
 Gef. » 86.8, » 7.4.

Diphenyl-methyl-hexatrien, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.C(CH₃):CH.C₆H₅, wird durch Einwirkung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Cinnamylacetone, in absolutem Aether gelöst, auf 1 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid in wechselnder und schlechter Ausbeute erhalten. Es bildet nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, schwach blau fluorescirende Blättchen vom Schmp. 115–116°. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich.

0.2573 g Sbst.: 0.8766 g CO₂, 0.1674 g H₂O.
 C₁₉H₁₈. Ber. C 92.7, H 7.3.
 Gef. » 92.9, » 7.3.

Stuttgart, Jan. 1905. Lab. f. allg. Chem. d. kgl. Techn. Hochsch.

107. R. Anschütz: Ueber den einfachen Itaconsäuremethylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. Januar 1905.)

Im Jahre 1881 beschäftigte ich mich zuerst mit der Untersuchung der Itaconsäureester¹⁾. Damals bereitete ich sowohl den Itaconsäure-Methylester als den Aethylester durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- und äthyl-alkoholische Lösung der Itaconsäure: den Itaconsäureäthylester stellte ich auch aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dar. Beide Ester erhielt ich als Flüssigkeiten, die sich bei längerem Aufbewahren polymerisirten und schliesslich in glasartige Massen, die man schleifen konnte, übergingen. Auf meine Veranlassung unterzog sich Herr C. Knops²⁾ seiner Zeit der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens der einfachen und polymerisirten Itaconsäure-Methylester und Aethylester. Vor einigen Jahren beschrieb ich in Gemein-

¹⁾ Diese Berichte 14, 2784 [1881]. ²⁾ Ann. d. Chem. 248, 175 [1888].