

säureanhydrid kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann 25 ccm Eisessig hinzugegeben und nun langsam und so lange kleine Mengen von Zinkstaub eingetragen, bis die braunrothe Lösung hellgelb geworden ist. Man lässt dann die vom Zinkschlamm abfiltrirte Flüssigkeit in viel Wasser, dem etwas schweflige Säure hinzugefügt worden ist, einlaufen. Dabei scheidet sich das Reductionsproduct in weissen, amorphen Flocken aus. Man nutschet sie ab, wäscht sie mit schwefligsaurem Wasser aus und bringt den Filtrirrückstand schnell in einen erwärmten Exsiccator. Zur Reinigung löst man das getrocknete Präparat in ausgekochtem Benzol und fällt es wieder mit ausgekochtem Ligroïn aus. Man erhält so ein grünlichgelbes, amorphes Pulver, das in Eisessig und Benzol und auch in siedendem Alkohol löslich ist und sich aus dieser seiner erkalteten Solution wieder feinpulvrig-amorph absetzt.

Beim Erhitzen im Röhrchen dunkelt es langsam nach und schmilzt bei 230—235° zu einer zähflüssigen, schwarzen Masse.

0.1678 g Stbst.: 0.4161 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.10, H 5.95.

Gef. » 67.63, » 5.81.

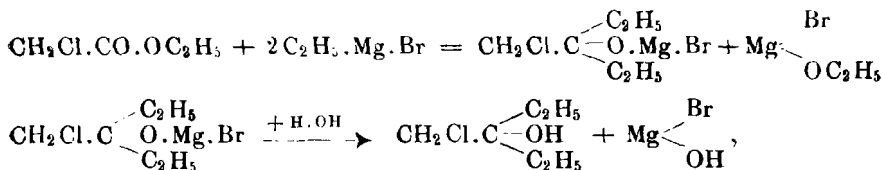
#### 40. E. Süsskind: Die Anwendung der Grignard'sohen Reaction auf Chloressigsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar 1906.)

Die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Bromessigester ist von Houben<sup>1)</sup> kurz erwähnt, ohne dass dabei Näheres über den Verlauf der Reaction angegeben wird.

Ich habe nun eingehend studirt, wie sich Chloressigester gegen Aethylmagnesiumbromid verhält und habe vorläufig gefunden, dass dabei die Reaction in der Hauptsache folgendermaassen verläuft:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3087 [1903].

dass also das sonst reactionsfähige Chloratom des Chloressigesters in diesem Falle nicht angegriffen wird.

Chlormethyl-diäthyl-carbinol,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$ .

Zu einer Lösung von 8.4 g Magnesium und 38.2 g Bromäthyl ( $3\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) in 100 ccm absolutem Aether wurden 12.25 g Chlor-essigsäureäthylester (1 Mol.-Gew.), in der doppelten Menge absolutem Aether gelöst, tropfenweise unter Kühlung zugegeben. Jeder Tropfen brachte einen weissen, flockigen Niederschlag hervor, der sich jedoch sofort wieder löste. Nachdem alles zugesetzt ist, lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, zersetzt es dann mit Eis und soviel verdünnter Schwefelsäure, bis die ausgefallene Magnesiumdoppelverbindung in Lösung gegangen ist. Die ätherische Schicht wird dann im Scheidetrichter abgehoben, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das zurückbleibende Chlormethyldiäthylcarbinol fractionirt destillirt. Sdp. 166—167°.

Unter 18 mm Druck siedet es bei 70—72°. Es färbt sich an der Luft dunkel.

0.2086 g Subst.: 0.4030 g  $\text{CO}_2$ , 0.1862 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ . Ber. C 52.76, H 9.52.

Gef. » 52.68, » 9.87.

Ich habe nun das Halogen in dieser Verbindung durch verschiedene secundäre Amine ersetzt und so:

das Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinol: Sdp. 172°; unter 12.5 mm Druck siedet es bei 62.5—63.5°.

das Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol: Sdp. 89—90° unter 20 mm Druck.

das Piperidinomethyl-diäthyl-carbinol: Sdp. 112° unter 15 mm Druck rein und in guter Ausbeute dargestellt, eine ähnliche Reaction, wie sie offenbar in der Patentauslegung vom 4. December 1905, No. 9526, Kl. 12, in Anwendung kam.

Charlottenburg. Organ. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule.