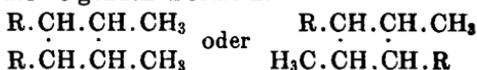


382. Tibor Széki: Diisoapiol, Diisoeugenolmethyläther und Diasaron.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. F. J. Universität zu Kolozsvár.]
(Eingegangen am 22. Juni 1906.)

F. Tiemann¹⁾ sowie Angeli und Mole²⁾ haben gezeigt, dass Isoeugenol und Isosafrol beim Behandeln mit Acetylchlorid oder mit Mineralsäuren sich leicht polymerisiren lassen. Diese polymeren Verbindungen entstehen durch Zusammentreten von zwei Molekülen Isoeugenol bezüglich Isosafrol, wahrscheinlich entsprechend der einen oder anderen der folgenden Formeln:



Ich versuchte nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. Fabinyi diese Reaction auf einige andere Propenyl-derivate des Benzols auszu dehnen und zwar auf Isoapiol, Isoeugenolmethyläther und Asaron.

Diisoapiol.

10 g des Isoapiols wurden in 25 ccm Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die ätherische Lösung färbt sich unter geringer Temperaturerhöhung gelb. Nach 24 Stunden wird der Aether auf dem Wasserbade verdampft und das rückständige, noch salzsäurehaltige, gelbe Oel im zugeschmolzenen Rohr während 1½ Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich nur mässiger Druck. Das erhaltene Oel erstarrt beim Reiben mit wenig Alkohol krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schöne, weisse Krystalle vom Schmp. 97° erhalten. Brom nehmen sie nicht auf.

Die Resultate der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen stimmen mit der für das Diisoapiol berechneten Formel vollkommen überein.

0.1908 g Sbst.: 0.4523 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.4720 g CO₂, 0.1158 g H₂O.

C₂₄H₂₈O₈. Ber. C 64.86, H 6.30.
Gef. » 64.65, 64.88, • 6.20, 6.48.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. — Lösungsmittel Urethan.

Urethan: 15.99 g. Sbst.: 0.5799 g. Depr. 0.425°. — Urethan: 16.30 g. Sbst.: 0.2013 g. Depr. 0.145°.

Mol.-Gew. Ber. 444. Gef. 425, 426.

Diisoeugenolmethyläther.

Isoeugenolmethyläther wird in der dreifachen Menge Aether gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Verdunsten des Aethers

¹⁾ Diese Berichte 24, 2870 [1891].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 24 [2], 127.

hinterblieb ein hellgelber Syrup, der nach öfterem Behandeln mit Wasser in wenigen Tagen vollständig zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Zur Reinigung wird der Körper in wenig heissem Alkohol gelöst und mit Petroläther verdünnt.

Während 24 Stunden scheidet er sich in schneeweißen, seidenglänzenden Nadelchen aus, die bei 106° schmelzen. Brom addiren sie nicht.

0.1825 g Sbst.: 0.4976 g CO_2 , 0.1260 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 0.4654 g CO_2 , 0.1213 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Ber. C 74,15, H 7.86.
Gef. » 74,36, 73,79, » 7.67, 7.83.

Molekulargewichtsbestimmung: Urethan: 15.18 g. Sbst.: I. 0.2884 g, II. 0.4837 g. Depr. I. 0.255 $^{\circ}$, II. 0.435 $^{\circ}$.

Mol.-Gew. Ber. 356. Gef. 372, 366.

Diasaron.

Zur Darstellung dieser dimeren Verbindung wurde auf ähnliche Weise Asaron in ätherischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Aus der dunkelbraun gewordenen, mit Salzsäuregas gesättigten Lösung lässt man den Aether im Paraffinexsiccator über Aetzkali verdunsten. Der Aether liess ein schmieriges, schmutzig violettes, mit vielen Krystallen durchsetztes Product zurück. Behandelt man den Krystallbrei mit wenig kaltem Alkohol, so gehen die öligen Verunreinigungen in Lösung, sodass die Krystalle davon abfiltrirt werden können.

Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol in reinem Zustande gewonnen und bildet alsdann weisse Nadeln, welche bei 100° schmelzen. In Schwefelkohlenstoff bromirt, liefert dieselbe kein Additionsproduct.

0.1852 g Sbst.: 0.4695 g CO_2 , 0.1276 g H_2O . — 0.1732 g Sbst.: 0.4389 g CO_2 , 0.1136 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6$. Ber. C 69,23, H 7.69.
Gef. » 69,13, 69,18, » 7.65, 7.28.

Molekulargewichtsbestimmung: Urethan: 12.91 g. Sbst.: 0.6728 g. Depr. 0.60° . — Urethan: 16.90 g. Sbst.: I. 0.2287 g, II. 0.5461 g. Depr. I. 0.17° , II. 0.42° .

Mol.-Gew. Ber. 416. Gef. 434, 408, 391.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2190 g Sbst.: 0.7356 g AgJ. — 0.3239 g Sbst.: 1.1049 g AgJ.

OCH_3 . Ber. 44.71. Gef. 44.31, 44.92.

Die drei dimeren Verbindungen sind sämmtlich leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Ich theile hier noch vorläufig mit, dass ich bei der Darstellung des Diasarons einige Mal zufälliger Weise auch andere — gleichfalls weisse — Krystalle erhalten habe, welche bei 96° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen ergaben:

0.1960 g Sbst.: 0.4761 g CO₂, 0.1186 g H₂O. — 0.2036 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.1271 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 0.4858 g CO₂, 0.1221 g H₂O.

C 66.24, 66.60, 66.71. H 6.72, 6.93, 6.83.

Die Resultate stimmen am besten auf eine Verbindung (CH₃O)₃C₆H₂.CH:CH.C₆H₂(OCH₃)₃ (*symm.* Di-trimethoxyphenyl-äthylen), welche 66.66 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff verlangt.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Brom bestätigt auch diese Formel. Er liefert nämlich leicht ein Additionsproduct.

Die Bildungsverhältnisse und Eigenschaften dieser Verbindung, sowie deren Bromderivat habe ich noch nicht näher untersucht.

Kolozsvár, Juni 1906.

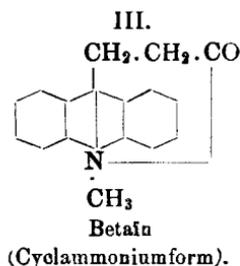
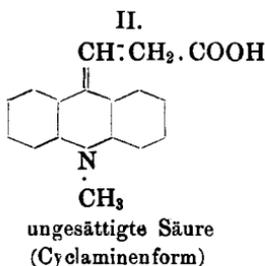
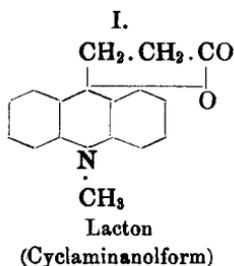
383. Carl Schenk: Ueber die Umlagerung der quartären Ammoniumhydroxyde der Acridylpropionsäure.

(Eingegangen am 27. Juni 1906.)

H. Decker und Th. Hock haben nachgewiesen, dass aus dem Jodmethylat der 9-Acridyl-*o*-benzoëssäure oder ihren Estern durch Alkalien das Lacton der Acridanolbenzoëssäure¹⁾ entsteht. Andererseits haben diese Autoren gefunden, dass das Jodmethylat des 9-Benzylacridins mit Alkalien eine gelbe, ungesättigte Base: das 9-Benzylidenacridon liefert. Letztere Reaction wurde bei einer Anzahl von Cyclaminen wiedergefunden und näher verfolgt.

Es war nun interessant, zu sehen, wie sich eine Verbindung verhalten würde, die a priori sowohl ein Lacton, als auch eine ungesättigte Säure liefern kann.

Ich unternahm es deshalb auf Veranlassung von H. Decker, die Acridylpropionsäure in dieser Hinsicht zu untersuchen. Sowohl das Lacton I, als auch die Säure II kann sich aus dem Jodmethylat derselben bilden:



¹⁾ Acridanol = Oxydihydroacridin.