

schen Methode leicht acetalisiren. Man neutralisirt nachher mit Kaliumcarbonat und nimmt in Aether auf. Nach dem Verdampfen des Aethers und des Methylalkohols im Vacuum bleibt ein gelblich gefärbtes, schweres Oel zurück, welches unter 15 mm Druck bei 110—120° farblos übergeht. Es besitzt angenehmen acetalartigen Geruch, reducirt nicht mehr Fehling'sche Lösung und ist gut haltbar. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Versuche zur Darstellung des Monobromsuccindialdehyds sind im Gange.

**586. Louis Henry: Antwort auf eine Bemerkung des Hrn. Arthur Michael.**

(Eingegangen am 13. October 1906.)

Das Heft 12 der diesjährigen Berichte, welches ich in den ersten Tagen des Octobers erhalten habe, enthält zwei Abhandlungen von Hrn. Arthur Michael. In der einen findet sich eine längere, mich betreffende Anmerkung (S. 2789—2790) von theilweise persönlichem Charakter. In meiner Erwiderung darauf werde ich mich aber auf das Thatsächliche beschränken.

I. Seit Ende vorigen Jahres habe ich mich in verschiedenen Mittheilungen mit dem Verhalten der Alkohole und besonders der tertiären Alkohole zu Salzsäure und zu Acetylchlorid beschäftigt. Das Trimethylcarbinol, der tertiäre Alkohol par excellence, ist seit 40 Jahren bekannt. Seine Behandlung mit zweien der gebräuchlichsten Agentien braucht nicht mehr untersucht und beschrieben zu werden, und es konnte mir nicht einfallen, sie als eine Entdeckung für mich in Anspruch zu nehmen. Man weiss wohl, dass die Einwirkung dieser Agentien auf einfache tertiäre Alkohole einen charakteristischen Verlauf nimmt und ihre Unterscheidung von den primären und secundären Alkoholen ermöglicht. Aber ich wollte, wie auch ausdrücklich bemerkt worden war, dies hervorheben, weil die beiden Agentien in dieser Beziehung nach meiner Ansicht bisher nicht genügend beachtet worden sind. In der That findet man sie an den Literaturstellen, wo die Methoden der functionellen Umwandlungen ausführlich erörtert werden, garnicht oder nur in ungenügender Weise erwähnt. Butlerow, der Entdecker der tertiären Alkohole, dachte so wenig an Salzsäure als Mittel, sie in die Haloïdester überzuführen, dass er 1875, also 9 Jahre nach der Entdeckung des Trimethylcarbinols, nicht Chlornwasserstoffgas oder rauchende Salzsäure, sondern Phosphorpentachlorid

anwandte, um im pentamethylirten Aethylalkohol  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen.

II. Der so charakteristische Verlauf der Reaction zwischen Chlorwasserstoff und tertiären Alkoholen oder ihren Aethern wie  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  veranlasste mich gelegentlich des Studiums der Fixirung von unterchloriger Säure an die Aethylenbindung  $\text{C}:\text{C}$ , auch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isobutylenoxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$ , zu untersuchen.

Wie ich gefunden habe, fixirt dieses Oxyd im Gegensatz zum Propylenoxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2$  und in Uebereinstimmung mit dem Ver-

halten der tertiären Verbindungen das Chlor an  $>\text{C}$ . und das Hydroxyl an  $\cdot\text{CH}_2$ <sup>1)</sup>. Das so entstehende Chlorhydrin,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , ist verschieden von dem aus Monochloraceton,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , bezw. Chloressigester,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \text{Br}$ , erhältlichen tertiären Alkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ . Ich veröffentlichte diese interessante Thatsache in den Comptes rendus Bd. 142, S. 493 (Sitzung vom 26. Februar 1906) und theilte gleichzeitig einige physikalische und chemische Verschiedenheiten der beiden Chlorhydrine mit, besonders das Verhalten zu Chlorwasserstoff und Salpetersäure, wodurch eine Unterscheidung der beiden Isomeren ermöglicht wird.

Ich übersah dabei, dass die Addition von Salzsäure an Isobutylenoxyd schon ausgeführt war. Ich bedaure dieses Versehen umsomehr, als mir Hr. Arthur Michael kurz vorher ein Exemplar seiner Abhandlung zugesandt hatte, in welcher jene Reaction mitgetheilt worden war. Ich hatte Hrn. Michael für die Uebersendung gedankt und dabei bemerkt, dass mir als Abonnenten des Journals für praktische Chemie seine Abhandlung bereits bekannt sei, aber ich hatte es unterlassen, sie nochmals zu lesen. Als ich dann später wieder auf Hrn. Michael's Abhandlung aufmerksam wurde und die Unterlassung bemerkte, beeilte ich mich, das Versäumte nachzuholen; in einer Abhandlung, welche ich der Brüsseler Akademie in der Sitzung vom 4. August d. J., also vor der Reclamation des Hrn. Michael, vorlegte, findet sich eine dementsprechende Anmerkung<sup>2)</sup>.

III. Am Schluss seiner Anmerkung erinnert Hr. Michael daran, dass K. Krassusky, welcher vor ihm die Anlagerung von Salzsäure an Isobutylenoxyd ausgeführt hatte, das entstehende Chlorhydrin als

<sup>1)</sup> Im Hinblick auf die Verschiedenheit von  $>\text{C}$ . und  $\cdot\text{CH}_2$  könnte man — wenn auch nicht mit Bestimmtheit — glauben, dass die Reaction ausschliesslich in dieser Richtung verlaufen wird.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) 8, 549 [1906].

identisch mit dem aus Isobutylen und unterchloriger Säure hervorgehenden betrachtet<sup>1)</sup>. Nach meiner Ansicht kann man die völlige Identität der beiden Producte nicht mit Gewissheit behaupten, denn ihre Einheitlichkeit ist nicht sicher. Sicher ist nur, dass in beiden das Chlorhydrin,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , enthalten ist, denn aus beiden habe ich durch Oxydation mit Salpetersäure Chlorisobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , erhalten. Als zweifellos einheitlich ist bisher nur ein Isobutylenchlorhydrin bekannt, nämlich dasjenige aus Monochloraceton bezw. Monochloressigester und Methylmagnesiumbromid. Wie ich in meiner Mittheilung vom Februar d. J. gezeigt habe, ist dieses Chlorhydrin von dem aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$

+ HCl entstehenden gänzlich verschieden. Ich werde hierauf bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

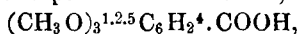
Löwen, 11. October 1906.

### 587. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki:

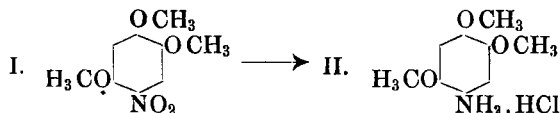
#### Ueber die Einwirkung von Salpeter- und salpetriger Säure auf Asaronsäure.

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

Von Nitroderivaten des Asarons,  $(\text{CH}_3\text{O})_3^{1,2,5}\text{C}_6\text{H}_2^4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , ist bisher keins bekannt. Die Nitrirung des Asarons, durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Lösungen dieser Substanz, gelingt nicht, da Asaron hierbei immer verharzt. Wir konnten jedoch zu einem Nitrokörper der Asaronsäure,



gelangen, indem wir diese — schon von Buttlerow und Rizza<sup>2)</sup> dargestellte — Säure in Eisessiglösung mit concentrirter Salpetersäure nitrirten. Unter diesen Verhältnissen wird aber die Carboxylgruppe, unter Ersatz durch die Nitrogruppe, abgespalten. Die Constitution dieses Nitrokörpers wird daher wiedergegeben durch die Formel (I):



Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert unser 1.2.5-Trimethoxy-4-nitro-benzol das salzsaure Salz des 1.2.5-Tri-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 24, 873.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 3.