

Das zugehörige Jodid zeigt den Sdp. 163—166° (20 mm),

0.2235 g Sbst.: 0.1741 g AgI.

$C_{13}H_{19}I$. Ber. I 42.05. Gef. I 42.10,

die Nitroverbindung, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CH_2.NO_2$,
176—181° (20 mm),

0.1501 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.16.

Der α,γ -Dimethyl- δ -valeraldehyd verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen, siedet bei 151—156° (20 mm),

0.1236 g Sbst.: 0.3702 g CO_2 , 0.1047 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.1, H 9.47.

Gef. \approx 81.7, \approx 9.41.

und liefert — wie der monomethylierte Aldehyd — mit Phenylhydrazin, Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid usw. nur ölige Derivate.

38. H. Simonis und P. Remmert: Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Alkoxygruppen.

(Eingegangen am 12. Januar 1914.)

Alkoxygruppen verhalten sich im allgemeinen bei Grignard-schen Reaktionen indifferent, wie zahlreiche Einwirkungen von Organomagnesiumlösungen auf methoxyl- und äthoxylgruppen-haltige Verbindungen (Aldehyde, Ketone usw.) gezeigt haben¹⁾. Schützt man doch auch gelegentlich die differente Hydroxylgruppe vor unerwünschtem Reagieren mit dem Grignardschen Reagens durch Alkylierung²⁾ und sind doch ferner die Anisyljodide, $CH_3O.C_6H_4.I$, imstande, mit Magnesium normale Organomagnesiumverbindungen, $CH_3O.C_6H_4.MgI$, ohne wesentliche Nebenreaktionen zu bilden³⁾.

Weiterhin ist hervorzuheben, daß das Anisol bei Grignard-schen Reaktionen häufig gute Dienste als Lösungsmittel leistet, wenn es notwendig ist, die Einwirkung bei höherer Temperatur, als dies der Äthyläther oder Benzol erlaubt, sich vollziehen zu lassen.

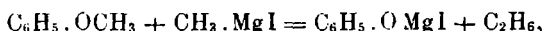
Die Meinung, daß das Anisol hierbei als völlig indifferentes Lösungsmittel anzusprechen ist, kann auf Grund der untenstehenden

¹⁾ Literaturbeispiele: B. **35**, 3025 [1902]; **36**, 3584 [1903]; **37**, 225, 453, 1429, 3987, 4163, 4188 [1904]; **38**, 1676, 3981 [1905]; **39**, 897 [1906] usw.; A. **344**, 55; **354**, 168; C. r. **132**, 561 usw.

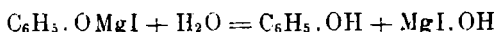
²⁾ D. R.-P. 208 886 und 208 962; C. **1909**, I, 1521.

³⁾ B. **35**, 3025 [1902]; A. **372**, 129 [1902]; D. R.-P. 154 654.

experimentellen Unterlagen nur bedingungsweise aufrecht erhalten werden: Es ist indifferent nur, so lange man nicht die Temperatur erheblich über diejenige des siedenden Wasserbades steigert. Erhitzt man dagegen bis zum Sieden des Anisols (155°), so tritt dieses in Reaktion, beispielsweise mit Methylmagnesiumjodid im Sinne der Gleichung:



wie das Auftreten beträchtlicher Mengen von Phenol nach der Zersetzung:



im Reaktionsprodukt beweist.

Bei genügend hoher Temperatur vollzieht sich die Reaktion innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit sogar nahezu quantitativ.

1. Eine aus 2.4 g Magnesium und 14.2 g Methyljodid hergestellte Grignardsche Lösung wurde durch Erhitzen im Ölbad und Einhängen eines Saugrohres in den Rückflußkühler vom wegsiedenden Äther befreit und dann mit 10.8 g Anisol (1 Mol.-Gew.), das frisch destilliert und frei von Phenol war, versetzt. Die Temperatur des Ölbad wurde auf 200—220° gesteigert. Es entwich ein Gas aus dem Kühler, das mit Hilfe der pneumatischen Wanne über Wasser in Zylindern aufgefangen und als Äthan erkannt wurde. Im Laufe von 1 Stunde konnten 4 mittelgroße Zylinder Äthan aufgefangen werden. Der Kolbeninhalt wurde dann mit wäßriger Mineralsäure zersetzt, ausgeäthert und dem Äther mit Kalilauge das entstandene Phenol entzogen. Erhalten wurden nach einstündigem Erhitzen 8 g Phenol (theoretisch 9.4 g), das durch Siedepunkt, charakteristische Eigenschaften und Elementaranalyse identifiziert wurde.

2. 12.2 g Phenetol wurden wie oben mit 16.6 g Methylmagnesiumjodid im Ölbad auf 230° erhitzt. Es entwichen Ströme von Propan, und aus dem Reaktionsprodukt konnten schon nach einstündigem Erhitzen 7.5 g Phenol (theoretisch 9.4 g) gewonnen werden.

Als die Versuche in der gleichen Weise mit den Dimethoxybenzolen angestellt wurden, trat ebenfalls eine kräftige Äthan-Entwicklung ein. In dem Maße jedoch, wie die Bildung der festen Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OMgI})_2$ fortschritt und dem Reaktionsprodukte dadurch die Flüssigkeit $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]$ entzogen wurde, trat Tendenz zur Zersetzung auf, die bei einigen Ansätzen sehr heftig unter Rauch- und Flammenbildung verlief. Man tut deshalb gut, eine hochsiedende, indifferente Flüssigkeit zuzusetzen, oder das Dimethoxybenzol im Überschuß zu nehmen.

3. Eine ätherische Lösung von 16.6 g Methylmagnesiumjodid wurde mit einer Lösung von 6.9 g Hydrochinon-dimethyläther

in Petroleum¹⁾ im Ölbade auf 250° erhitzt. Nach einstündigem Kochen konnten aus dem Kolbenrückstande durch die oben sub 1 erwähnte Behandlung 5 g Hydrochinon neben etwas Hydrochinon-monomethyläther isoliert werden.

Das Grignardsche Reagens übt demnach auf Alkoxygruppen am Benzolkern — unsere Versuche erstreckten sich vorläufig nur auf solche — in größerer Hitze die gleiche »zersplitternde« Wirkung aus, wie Jodwasserstoff, Aluminiumchlorid u. a., und es entstehen Kohlenwasserstoffe neben Phenoxylmagnesiumhalogeniden bzw. Phenolen. Wir werden versuchen, die Methode zu einer quantitativen Bestimmung von Alkoxygruppen auszuarbeiten, wozu die Messung der Menge des entstandenen Kohlenwasserstoffs (Äthan) oder Wägung des »Restes« eine Handhabe bietet.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule, Berlin.

39. A. Berthelm: Methylierende Spaltung von Arseno-Verbindungen.

{Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. Januar 1914.)

Bereits in ihren ersten Mitteilungen über am Arsen reduzierte Substanzen haben Ehrlich und Berthelm²⁾ darauf hingewiesen, »daß man, wie mit den Arsinoxid-, so auch mit den Arsenverbindungen Additionsreaktionen ausführen kann, bei denen neue Arsen-Kohlenstoff-Bindungen entstehen«. Als Beispiel war die Überführung des (primären) Aminophenyl-arsinoxids in die sekundäre Aminophenyl-arsinessigsäure ausführlich beschrieben worden. Ich habe nun weitere Versuche, speziell mit Arseno-Verbindungen angestellt und zunächst die Einwirkung von Jodmethyl studiert. Arseno-Verbindungen wurden mit soviel Jodmethyl, daß auf 1 At. Arsen = $\frac{1}{2}$ Mol. Ärsenokörper 3 Mol. des Halogenalkyls kamen, in Schießröhren eingeschmolzen und ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt. Es resultierte eine rotbraune, teils feste, teils flüssige Masse, die sich durch Äther zerlegen ließ. Ungelöst blieb eine krystallinische, gefärbte Substanz, die sich in heißer Natronlauge farblos löste und beim Erkalten in farblosen, ionisierbares Jod enthaltenden Krystallen wieder herauskam; diese Eigenschaften sprechen für das Vorliegen

¹⁾ Salonöl, über Natrium getrocknet.

²⁾ B. 43, 922, 925 ff. [1910]; 44, 1263 [1911].