

I. Temp.:	-18	0	9	16	21	26.5	35.5	44°
Druck:	15	52	160	268	368	436	542	682 mm
II. Temp.:	0	5	10	15.5	20	28.5	35°	
Druck:	60	80	127	215	337	465	650 mm.	

Beide Substanzen begannen wenig oberhalb 0° zu schmelzen; die erste war kurz oberhalb 21°, die zweite bei 23° völlig verflüssigt.

Diäthylamin. — Bei 160° getrocknetes Diäthyl-ammoniumchlorid absorbiert Chlorwasserstoffgas nur sehr langsam in der Kälte bei 0°.

2.414 g Sbst. addierten 0.633 g HCl. Ber. für 1 Mol. 0.805 g.

Dieses Resultat wurde erst nach mehrtägigem Behandeln mit Salzsäuregas erreicht. Bei längerem Aufenthalt in dem Gase wäre noch mehr angelagert worden, da zuletzt innerhalb 10 Stunden noch 0.11 g absorbiert worden waren.

Temp.:	-20	-12	-7.5	0	5	8	11	13	14	15°
Druck:	128	225	280	390	496	575	660	725	750	780 mm.

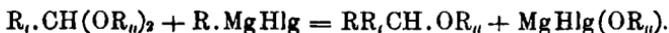
Nach Absaugen von etwas Salzsäure stieg der Druck bei 15° wieder auf 780 mm, es war also für die Aufnahme der Druckkurve ohne Bedeutung, daß die ursprüngliche Substanz etwas zu wenig Salzsäure enthalten hatte.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

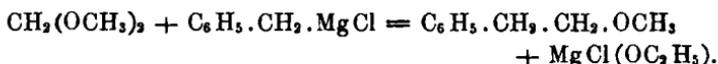
**266. A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin:**  
**Darstellung von Äthern aus Aldehyd- bzw. Keton-acetalen**  
**und magnesium-organischen Verbindungen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 16. Mai 1914.)

Vor kurzer Zeit wurden von uns die ersten Versuche beschrieben<sup>2)</sup>, welche die Ersetzbarkeit von Alkoxygruppen in Acetalen durch das Radikal der magnesium-organischen Verbindungen beweisen, gemäß der allgemeinen Gleichung:



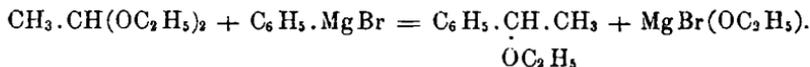
Diese Reaktion stellt eine neue Darstellungsmethode von Äthern der primären, sekundären und tertiären Alkohole vor. Die ersten werden erhalten, wenn in die Reaktion ein Formaldehyd-acetal eintritt, z. B.:



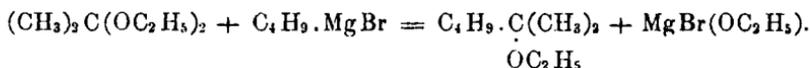
<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Moskauer Gesellschaft von Naturforschungsfreunden am 13. Dezember 1913.

<sup>2)</sup> B. 47, 49 [1914].

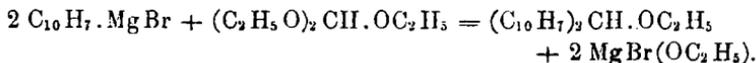
Äther von sekundären Alkoholen bilden sich aus Acetalen anderer Aldehyde, z. B.:



Schließlich kann man die Äther von tertiären Alkoholen aus Keton-acetalen darstellen, z. B.:



Da bei der Reaktion von Orthoameisensäureestern mit magnesiumorganischen Verbindungen als erste Produkte Aldehyd-acetale erscheinen, so bietet sich die Möglichkeit, die Äther auch direkt durch die Einwirkung von zwei Molekülen der magnesiumorganischen Verbindungen auf Orthosäureester darzustellen. Die letztere Reaktion ist von uns schon früher mit dem  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid und Orthoameisensäureester ausgeführt worden<sup>1)</sup>:



Eine eingehendere systematische Untersuchung dieser Reaktion ermöglicht schon jetzt einige Verallgemeinerungen betreffs des Leichtigkeitsgrades, mit welchem verschiedene Alkohole in Umtausch-Reaktionen mit magnesiumorganischen Verbindungen eintreten. Diese Verallgemeinerungen stehen in guter Übereinstimmung mit theoretischen Schlußfolgerungen, die aus den Erläuterungen betreffs des Grades der Sättigung von einzelnen Atomen abgeleitet sein können, welche einer von uns in der Abhandlung »Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in ungesättigten Verbindungen« entwickelt hat<sup>2)</sup>. Macht man nämlich die sehr wahrscheinliche Voraussetzung, daß die Ersetzbarkeit von Alkoxylen als Folge der Ungesättigtheit ihrer Sauerstoffatome erscheint, so müssen Sauerstoffatome in Formaldehyd-acetalen am gesättigtsten sein, da das mit zwei Alkoxylen verbundene Kohlenstoffatom in der Gruppe  $\text{CH}_2$  am wenigsten gesättigt ist und demzufolge im stärksten Grade die Affinität der Alkoxy-Sauerstoffatome beansprucht. In verschiedenen Acetalen des Formaldehyds müssen am gesättigtsten Sauerstoffatome in Methoxylen und (vielleicht noch ein wenig mehr) in Äthoxylen sein, während sie in Acetalen der Alkohole höheren Molekulargewichts noch etwas gesättigter sein müssen.

In der Tat treten Formaldehyd-acetale in Umtausch-Reaktionen mit magnesiumorganischen Verbindungen am schwersten ein, wobei

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 86, 381 [1912]. Ж. 43, 1690 [1911].

das Butylal noch schwerer, als das Methylal und das Äthylal reagiert.

In Acetalen anderer Aldehyde, welche die allgemeine Formel  $R \cdot CH(OR)_2$  besitzen, ist der Sättigungsgrad des mit zwei Sauerstoffatomen in Verbindung stehenden Kohlenstoffatoms durch das Radikal R stark vermehrt, wodurch diese Acetale zu Umtausch-Reaktionen viel mehr befähigt sind. Wenn R ein aromatisches Radikal ist, so sind die Alkoxye noch beweglicher als bei gesättigten Radikalen. Demgemäß wird in dem Benzaldehyd-acetal, wie früher beschriebene Versuche zeigten, auch das zweite Äthoxyl verhältnismäßig leicht durch ein Radikal ersetzt, wobei ein Kohlenwasserstoff entsteht.

Am reaktionsfähigsten sind, wie zu erwarten war, Keton-acetale; hier sind die Ausbeuten an Äthern scheinbar klein, aber nur dadurch, daß auch das zweite Äthoxyl leicht ausgetauscht wird.

Wir möchten auch erwähnen, daß gleichzeitig mit unserer ersten Abhandlung, obgleich einen Monat später bei der Redaktion der »Berichte« eingegangen, eine Abhandlung von Simonis<sup>1)</sup> erschien, in der dieser Forscher Umtausch-Reaktionen von Alkoxygruppen in Phenol-äthern beschreibt.

Viel später erschien eine Abhandlung von Späth<sup>2)</sup>, in der die Frage der Ersetzbarkeit von Alkoxygruppen in ebenso weitem Umfange, wie bei uns, untersucht worden ist. Dieser Verfasser erhebt einen Anspruch auf die Priorität in diesem Gebiete. Dieser Anspruch ist aber nach unserer Ansicht völlig unbegründet. Wenn man selbst davon absieht, daß die Untersuchungen über die Ersetzbarkeit von Alkoxylen durch Radikale der metallorganischen Verbindungen von dem einen von uns schon viele Jahre lang ausgeführt werden, und daß in diesen Untersuchungen die Priorität dem Verfasser überhaupt gehört, wie man aus unserer früheren Mitteilung ersehen kann<sup>3)</sup>, so sind auch die ersten Beobachtungen über den Ersatz von Acetal-Äthoxylgruppen durch Radikale von dem einen von uns schon vor längerer Zeit gemacht worden, und außerdem sind fast alle hier mitzuteilenden Tatsachen in der Sitzung der chemischen Abteilung der Moskauer Gesellschaft von Naturforschern im Dezember 1913 vorgetragen worden, also etwa gleichzeitig mit der Mitteilung des Hrn. Späth an die Akademie in Wien.

Aus den oben entwickelten Gründen glauben wir, daß uns mehr als irgend einem anderen Forscher das Recht gehört, diese Untersuchungen fortzusetzen, was wir jetzt auch beabsichtigen, und zwar

<sup>1)</sup> B. 47, 269 [1914].

<sup>2)</sup> B. 47, 766 [1914].

<sup>3)</sup> B. 47, 49 [1914].

hauptsächlich in Bezug auf die Darstellung von Äthern. Die Ansprüche von Hrn. Späth veranlassen uns, einen Teil unserer Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, wenn sie auch noch nicht in dem von uns gewünschten Grade abgeschlossen sind.

### Experimenteller Teil.

Nach einer Reihe von Vorversuchen kamen wir zur Überzeugung, daß die besten Ausbeuten an Äthern in den meisten Fällen dann zu erhalten sind, wenn magnesium-organische Verbindungen dauernd mit einem möglichst großen Überschuß von Acetalen reagieren. Praktisch am einfachsten kann man solche Bedingungen erhalten, wenn eine ätherische Lösung von magnesium-organischer Verbindung zum Acetal zugesetzt wird, welches bei einer Temperatur gehalten wird, bei welcher die Umtausch-Reaktion schon leicht verläuft. In den meisten Fällen kann man die Reaktion so ausführen, daß eine auf übliche Weise in ätherischer Lösung dargestellte magnesium-organische Verbindung vorsichtig von dem übrig gebliebenen Magnesium in einen Tropftrichter eingegossen und dann langsam zu dem auf einem kochenden Wasserbade erwärmten Acetal eingetröpfelt wird. Der Reaktionskolben wird mit einem Kühler versehen, damit der Äther der magnesium-organischen Lösung immer gleich abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht erniedrigt wird. Versuche mit Methylal und mit Äthylal konnten nicht auf die oben beschriebene Weise ausgeführt werden wegen der niedrigen Siedetemperatur dieser Acetale und weil Formaldehyd-acetale, wie oben gesagt wurde, nur sehr schwer mit magnesium-organischen Verbindungen reagieren.

Nach dem Eingießen der ganzen Menge von magnesium-organischer Verbindung wurde das Erwärmen des Reaktionsgemisches noch einige Zeit ( $\frac{1}{2}$ —2 Stunden) fortgesetzt und dann das Produkt mit Wasser und Säure zerlegt. Wenn keine unangegriffene magnesium-organische Verbindung mehr vorhanden ist, erfolgt die Zersetzung des Produktes mit Wasser und Säure nur schwer und ohne starke Erwärmung. Nach dem Zersetzen wurde das von der wäßrigen Schicht abgetrennte Öl mehrmals mit 5—10-prozentiger Salzsäure geschüttelt, um das noch intakt gebliebene Acetal zu verseifen, und dann der gebildete Äther nach üblichen Methoden gereinigt.

Führt man die Reaktion so aus, daß der Diäthyläther erst nach dem Vermischen der beiden Komponenten abdestilliert wird, so tritt, nachdem der Äther schon überdestilliert ist, fast immer eine so stürmische Reaktion ein, daß der Reaktionskolben oft zersprengt wird. Gelingt es dabei, durch rasches Abkühlen die Reaktion zu mildern, so enthält das Reaktionsprodukt den gewünschten Äther; doch waren

die Ausbeuten hier immer kleiner, als unter den oben beschriebenen Bedingungen.

### Versuche mit Formaldehyd-acetalen.

Versuche mit dem Methylal. Von vielen Versuchen, welche von uns mit Methylal und Benzyl-magnesiumchlorid (z. T. auch mit Phenyl-magnesiumbromid) ausgeführt worden sind, beschreiben wir nur drei Versuche.

Versuch 1. Aus 50 g Benzylchlorid und 12 g Magnesium wurde die magnesium-organische Verbindung dargestellt. Zu der vom zurückgebliebenen Magnesium abgossenen Lösung wurden 30 g frisch destillierten Methylals zugesetzt. Das Gemisch wurde etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei verändert sich das Aussehen des Reaktionsgemisches allmählich; die ursprünglich auf dem Boden befindliche, zusammengebackene, grau-grünliche Masse wandelt sich in ein hellgraues Pulver um. Es macht den Eindruck, als ob die grünliche Masse durch das Methylal angeätzt wird. Nach 2-stündigem Kochen wurden Äther und das in Reaktion nicht eingetretene Methylal auf einem Wasserbade abdestilliert; zum Rückstand wurden noch 30 g Methylal zugesetzt, und das Gemisch nochmals etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dabei ließ sich keine äußere Veränderung mehr bemerken. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Methylals auf dem Wasserbade reagierte das im Rückstande gebliebene hellgraue Pulver, welches aller Wahrscheinlichkeit nach eine komplexe Verbindung der magnesium-organischen Verbindung mit dem Methylal ist, sehr stürmisch mit Wasser. Nach Behandlung mit Salzsäure gab die mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Ölschicht bei der Destillation außer niedriger siedenden Fraktionen noch eine große Menge Toluol, einige Tropfen einer Fraktion 150–200° und etwa 3 g einer Fraktion 200–215°.

Der Destillationsrückstand erstarrte zu Krystallen, welche sich nach ihrem Schmelzpunkt als Dibenzyl erwiesen. Die Fraktion 200–215°, die stark nach Rosen roch, reagierte mit Natrium. Wie es scheint, enthält sie den Phenyl-äthylalkohol (Sdp. 212°) oder sein Isomeres. Der Methyläther des Phenyl-äthylalkohols konnte nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Versuch 2. Zur Lösung des aus 25 g Benzylchlorid und 6 g Magnesium dargestellten Benzyl-magnesiumchlorids wurden 30 g Methylal unter Kühlen zugesetzt. Das Gemisch wurde in 3 Röhren etwa 8 Stunden in einem kochenden Wasserbade erwärmt. Beim Öffnen war kein Überdruck zu beobachten. Das Produkt reagierte stürmisch mit Wasser. Nach üblicher Bearbeitung wurde viel Toluol und nur einige Tropfen der Fraktionen 150–250° erhalten. Die höher siedenden Fraktionen stellen fast reines Dibenzyl vor. Bei 100° tritt also die Umtauschreaktion noch nicht ein.

Versuch 3. Die Lösung aus 16 g Benzylchlorid und 3.6 g Magnesium wurde in gleichen Teilen in 3 Röhren eingegossen. Der Äther wurde aus den Röhren auf dem Wasserbade so lange abdestilliert, bis nur ein fester

Rückstand übrig blieb. In jedes Rohr wurden dann 10 g Methylal eingegossen. Die zugeschmolzenen Röhren wurden 1 Stunde auf 150° erwärmt. Nachher reagierte der Inhalt der Röhren nur schwach mit Wasser. Nach üblicher Bearbeitung wurden nur ein wenig Toluol, etwa 1 g der Fraktion 150—200°, etwa 1 g der Fraktion 200—240° und viele Teile, welche höher als 250° siedeten, erhalten, die auch beim längeren Stehen nicht krystallisierten und wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorstellten.

Die beiden Fraktionen 150—200° und 200—240° wurden mehrmals über Natrium destilliert. Dabei blieben nur noch 0.3 g eines stark nach Rosen riechenden Öls übrig, das zwischen 188—191°<sup>1)</sup> siedete und, aller Wahrscheinlichkeit nach, der Methyläther des Phenyl-äthylalkohols ist (Siedepunkt nach Hamonet<sup>2)</sup> 189—130°).

Versuche mit dem Äthylal. Eine Reihe der Versuche mit Äthylal und Benzyl-magnesiumchlorid, die sowohl beim Kochen unter Rückflußkühler, als auch beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, zeigte, daß die hier stattfindenden Erscheinungen den oben beschriebenen mit Methylal analog sind. Beim anhaltenden Kochen am Rückflußkühler wurde auch hier eine allmähliche Veränderung des magnesium-organischen Äther-Komplexes und die Bildung des grauen Äthylal-Komplexes beobachtet. Das mit Wasser zerlegte Produkt gab viel Toluol; hochsiedende Produkte bildeten sich hier noch weniger, als in den Versuchen mit Methylal. In zugeschmolzenen Röhren bei 150° tritt auch hier eine Reaktion ein, welche zur vollständigen Veränderung der magnesium-organischen Verbindung führt, jedoch bilden sich auch hier hauptsächlich nur hochsiedende Kohlenwasserstoffe (wie es scheint das Dibenzyl-methan, aber auch noch höher siedende Kohlenwasserstoffe).

Die Voraussetzung, daß das erwähnte graue Pulver, welches beim Kochen der magnesium-organischen Verbindung mit Äthylal entsteht, einen Äthylal enthaltenden Komplex vorstellt, wurde durch den folgenden Versuch bewiesen. Nach anhaltendem Kochen von Benzyl-magnesiumchlorid mit Äthylal am Rückflußkühler wurden der Äther und das überschüssige Äthylal auf einem Ölbad abgedampft. Nachdem alles Flüssige völlig abgedampft war und wenn die Temperatur 150° überstieg, entstand eine stürmische Reaktion. Das erhaltene Produkt gab nach der entsprechenden Bearbeitung nur wenig Toluol und viel von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen.

Bei niedrigeren Temperaturen tritt also die Umtauschreaktion überhaupt nicht ein, bei höheren aber reagieren, wie es scheint, die beiden Äthoxylyle und außerdem bilden sich auch noch hochmolekulare Kondensationsprodukte.

Versuche mit dem Isobutylal. Aus 26 g Benzylchlorid und 4 g Magnesium wurde die magnesium-organische Verbindung dargestellt. Diese Lösung wurde tropfenweise zu 40 g des auf 125° auf dem Woodschen Bade

<sup>1)</sup> Nach der Methode von Ssiwoloboff bestimmt.

<sup>2)</sup> C. r. 138, 813 [1904]. Vielleicht hat hier eine Isomerisation stattgefunden. Vergl. Deutsches Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer, C. 1904, II, 1355.

erwärmten Isobutylals (Sdp. 162°, unkor.) zugesetzt, wobei der Äther abdestilliert wurde. Dann wurde die Temperatur des Bades auf 165–170° erhöht, so daß das Isobutylal ins Sieden geriet. Das nach einer halben Stunde erkaltete Produkt reagierte stürmisch mit Wasser. Die Ölschicht wurde mehrmals mit 10-prozentiger Salzsäure geschüttelt, dann getrocknet und fraktioniert. Nach mehreren Destillationen wurden 15 g der Fraktion 110–115°, welche fast reines Toluol war, ein wenig zwischen siedenden Fraktionen und 27 g einer Fraktion 154–162° erhalten. Die letzte Fraktion war nicht völlig reines Butylal, welches nur sehr schwer von verdünnten Säuren verseift wird, weshalb es hier unverändert blieb. Von höheren Fraktionen wurden nur einige Tropfen bis 250° und viel Dibenzyl erhalten.

Zu ähnlichen Resultaten führte auch die Erwärmung von Isobutylal mit Isobutyl-magnesiumbromid bei 150°. In letzterem Versuche wurden höher als bei 165° siedende Fraktionen fast gar nicht erhalten.

### Versuche mit dem gewöhnlichen Acetal.

#### Reaktion von Phenyl-magnesiumbromid mit Acetal.

Die aus 24 g Brombenzol und 4 g Magnesium dargestellte Lösung wurde in einen Tropftrichter eingegossen und tropfenweise zu 12 g Acetal in einem auf dem kochenden Wasserbade befindlichen und mit Kühler vereinigten Kolben eingegossen. Nachdem alles zugesetzt wurde, wurde das Gemisch noch einige Zeit auf einem stark siedenden Wasserbade erwärmt, wobei ein ziemlich starkes Aufsieden stattfand, wie es scheint dadurch, daß die magnesium-organische Verbindung etwas zu schnell zugesetzt wurde. Die erstarrte Masse gab nach dem Zersetzen mit Wasser und Säure, nach Waschen der ätherischen Schicht mit Wasser und Trocknen mittels Calciumchlorids, bei der Destillation folgende Fraktionen: 1. bis 160° — 2 g, 2. 160–180° — 1.5 g, 3. 180–200° — 10 g, 4. höhere Fraktionen 1.5 g.

Nach wiederholten Destillationen über metallischem Natrium ging die Fraktion 180–200° ohne Rest zwischen 185–187° (unkorr.) über und stellte den reinen Äthyläther des Phenyläthylalkohols,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$ , vor. Vom reinen Äther wurden 8 g, d. i. etwa 50% der theoretischen Ausbeute erhalten. Der Versuch wurde vielfach mit ähnlichen Resultaten wiederholt.

#### Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid auf Acetal.

Die Reaktion des aus 27.5 g Isobutylbromid und 5.3 g Magnesium dargestellten Isobutyl-magnesium-bromids mit dem Acetal wurde unter denselben Bedingungen, wie im vorigen Versuche ausgeführt. Es wurden in verschiedenen Versuchen 9–13 g eines zwischen 120–130° siedenden Produktes erhalten. Dieses Produkt enthielt immer eine Beimischung von einem Alkohol, da es bei der Destillation über Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung reagierte. Es wurden 8–9 g der über Natrium destillierten Substanz erhalten, welche zwischen

121—122° (korr.) siedete. Sie erwies sich als der bis jetzt unbekannte Äthyläther des Methyl-isobutyl-carbinols,  $C_4H_9 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$ .

0.1997 g Sbst.: 0.5405 g  $CO_2$ , 0.2500 g  $H_2O$ . — 0.1941 g Sbst.: 0.5275 g  $CO_2$ , 0.2437 g  $H_2O$ . — 0.2632 g Sbst.: 0.7142 g  $CO_2$ , 0.3292 g  $H_2O$ .

$C_8H_{18}O$ . Ber. C 73.85, H 13.85.

Gef. » 73.82, 74.12, 74.12, » 13.91, 13.95, 13.92.

$d_{20}^{20} = 0.7767$ ,  $d_{15}^{18} = 0.7612$ .

Der Äther stellt eine Flüssigkeit dar, die einen sehr intensiven, ziemlich angenehmen Geruch besitzt, welcher dem Terpeneol-Geruch etwas ähnelt.

#### Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Acetal.

Die Magnesiumverbindung aus 25 g Benzylchlorid und 5.3 g Magnesium wurde, wie in den vorigen Versuchen, zu 24 g Acetal zugegossen. Als Hauptprodukt der Reaktion erscheint ein Äther, welcher nach der Destillation über Natrium bei 205—206° siedet. Die Analysenresultate entsprechen der Zusammensetzung des Äthers  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$ .

0.1454 g Sbst.: 0.4297 g  $CO_2$ , 0.1279 g  $H_2O$ . — 0.1474 g Sbst.: 0.4358 g  $CO_2$ , 0.1305 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.48, H 9.75.

Gef. » 80.53, 80.63, » 9.83, 9.75.

$d_{20}^{20} = 0.9305$ ,  $d_{15}^{18} = 0.9159$ .

Der Äther stellt ein Öl mit intensivem Nerol-Geruch dar, die Ausbeuten an Äther variierten ziemlich stark, doch im Mittel waren sie ziemlich gut.

#### Einwirkung von *p*-Methyl-cyclohexylbromid<sup>1)</sup> auf das Acetal.

26 g des Bromids und 3.8 g Magnesium gaben unter üblichen Bedingungen die magnesium-organische Verbindung. Beim Eingießen, wie oben beschrieben, zu 23.6 g Acetal fand Reaktion statt, wobei Ausscheidung einer dicken Schicht erfolgt. Die Erwärmung wurde noch 1 Stunde fortgesetzt. Beim Zerlegen des Produktes mit Wasser ließ sich fast keine Selbsterwärmung bemerken. Nach der oben geschilderten Bearbeitung wurden 18 g eines öligen Produktes abgetrennt. Außerdem wurde die wäßrige Schicht mit Äther be-

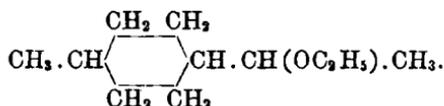
<sup>1)</sup> Das Bromid wurde durch Sättigung des entsprechenden Carbinols mit gasförmigem Bromwasserstoff in der Kälte mit nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbade in zugeschmolzenem Rohre dargestellt; es siedete bei 70° bei 13 mm.

handelt. Die ätherische Schicht wurde mit Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und der Äther mittels Dephlegmators abdestilliert. Ein kleiner Rückstand wurde mit dem Hauptprodukt vereinigt und alles, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid, fraktioniert.

Es wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 90—105° (hauptsächlich bei 101°) 5.6 g, 2. 105—119° 0.9 g, 3. 115—200° 0.6 g, 4. 200—210° 6.5 g, 5. 210—240° 0.8 g, 6. 240—252° 1.5 g. Außerdem blieb im Destillierkolben noch eine kleine Menge von dickem Harz übrig.

Die erste Fraktion enthielt nach dem Geruch und nach Reaktionen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich bestand sie hauptsächlich aus Methyl-cyclohexen. Die sechste Fraktion scheint ein Produkt der Wurtzschen Reaktion, d. h. das Dimethyl-dicyclohexyl zu sein.

Die dritte und die vierte Fraktion enthielten hauptsächlich den gesuchten Äther



Die vierte Fraktion siedete nach dem Destillieren über Natrium genau bei 197—198° (bei 752 mm).

0.2101 g Subst.: 0.6018 g CO<sub>2</sub>, 0.2459 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 78.24, H 12.94.

Gef. » 78.12, » 13.00.

$d_{20}^{20} = 0.8711$ .  $d_{20}^{20} = 0.8564$ .

Der Äther stellt eine Flüssigkeit mit starkem, anis-ähnlichem Geruch vor.

#### Versuche mit dem Aceton-acetal.

Mit dem Aceton-acetal wurde von uns eine ziemlich große Reihe von Versuchen ausgeführt, die aber noch nicht völlig abgeschlossen sind. Deswegen schieben wir die ausführlichere Beschreibung dieser Versuche noch auf eine nachfolgende Abhandlung auf. Anfänglich fiel uns die Darstellung des Acetals schwer. Namentlich konnten wir weder nach den Bedingungen von Arbusov<sup>1)</sup>, noch nach denen von Claisen<sup>2)</sup> völlig reines Aceton-acetal gewinnen, so daß wir in unsern ersten Versuchen nur über nicht völlig reines Aceton-acetal verfügten. Nach Claisen konnten wir zuweilen überhaupt kein Acetal erhalten. Claisen selbst weist auf die starke Veränderlichkeit der Resultate seiner Reaktion hin, obschon er behauptete, daß beim sorgfältigen Einhalten seiner Bedingungen immer gute Resultate erlangt werden.

Gute Resultate haben wir immer nur bei folgenden Bedingungen erhalten. Zum Gemisch<sup>3)</sup> der molekularen Mengen aus Aceton und Orthoameisensäure-

<sup>1)</sup> B. 40, 3301 [1907]; *JR.* 40, 637 [1908]. <sup>2)</sup> B. 40, 3912 [1907].

ester mit drei Molekülen absoluten Alkohols wurden 2–3 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Das Gemisch erwärmt sich, wird aber nicht dunkel. Nach einem Tage wird das Produkt mittels einiger Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht, mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und in ammoniakhaltiges Wasser eingegossen. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und dann fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des Äthers steigt die Temperatur rasch über 100°, und nach zweimaligem Fraktionieren konnte man mehr als 70% der Theorie des reinen, bei 113–115° siedenden Aceton-acetals erhalten. Die Mengen der höher und niedriger siedenden Fraktionen sind dabei sehr klein.

Wir beschreiben jetzt kurz nur Versuche mit Isobutyl-magnesiumbromid.

Die Versuche wurden sowohl unter den oben beschriebenen Bedingungen, als auch beim Kochen der Magnesium-Verbindung mit dem Acetal in ätherischer Lösung unter Rückflußkühler ausgeführt. In allen Fällen haben wir ziemlich bedeutende Mengen von Kohlenwasserstoffen erhalten; außerdem aber wurden immer nicht unbedeutende Mengen zwischen 130–150° siedende Fraktionen erhalten, die jedoch noch bedeutende Mengen eines Carbinols, welches mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung reagierte, enthielten.

Nach wiederholtem Destillieren über Natrium gelingt es, 10–15% an der theoretischen Menge von einem Äther mit der Siedetemperatur 140–142° auszufractionieren. Die Zusammensetzung dieses Äthers entspricht der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ .

0.1599 g Sbst.: 0.4394 g  $\text{CO}_2$ , 0.1979 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0864 g Sbst.: 0.2366 g  $\text{CO}_2$ , 0.1081 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber: C 75.00, H 13.92.  
Gef. » 74.94, 74.80, » 13.75, 13.96.

$d_{15}^{20} = 0.7964$ .  $d_{15}^{180} = 0.7833$ .

Der Äther stellt eine Flüssigkeit von sehr starkem, dipenten-ähnlichem Geruch vor.

Außer den Versuchen mit dem Aceton-acetal und dem Isobutyl-magnesiumbromid wurden noch Versuche mit dem Phenyl-magnesiumbromid, Benzyl-magnesiumchlorid, *p*-Methyl-cyclohexyl-magnesiumbromid und mehrere Versuche mit anderen Keton-acetalen ausgeführt.

In allen Fällen wurden außer Kohlenwasserstoffen auch Äther, obgleich nicht mit großen Ausbeuten, erhalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.