

noch das geringe des Formaldehyds hinzukam, war der reduzierende Effekt der Mischung ein bedeutend geringerer. Dasselbe Resultat, welches wir mit Fehlingscher Lösung an verzuckerter Reisstärke erhielten, ergaben uns auch mit Diastase verzuckerte Arrow-Root-Stärkeproben, als wir sie mit und ohne Formaldehydzusatz mit Pavyscher Lösung erhitzen. Auch bei dieser Versuchsanordnung besaß also der Formaldehyd das Vermögen, reduzierenden Zucker dem einwirkenden Reagens zu entziehen, so daß also wohl die Aldehydgruppe des Zuckermoleküls durch die in Frage kommende Bindung betroffen sein dürfte.

Ob die geringen Mengen Formaldehyd, die zwecks Konservierung bisweilen zugesetzt werden, den Nachweis reduzierender Zucker in den betreffenden Flüssigkeiten in nennenswerter Weise zu stören vermögen, haben wir nicht geprüft.

Institut für physik.-chem. Biologie der Universität Bern.

182. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Apioaldehyd. Darstellung des Apioaldehyds.

[Aus dem Chem. Institut der Königl. Ung. Universität Kolozsvár.]

(Eingegangen am 13. August 1917.)

Vor einigen Jahren haben wir darauf hingewiesen¹⁾, daß der Asarylaldehyd mit Organomagnesiumverbindungen unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht normal reagiert. Es bilden sich nämlich bei dieser Reaktion nicht die erwarteten sekundären Alkohole, sondern ätherartige Verbindungen, welche aus 2 Mol. der Carbinole durch Wasserabspaltung entstehen.

Nachdem der anomale Verlauf der Reaktion wahrscheinlich auf die spezielle Stellung der in dem Asarylmolekül befindlichen Oxy-methylgruppen zurückzuführen sein dürfte, hofften wir vom Apioaldehyd ausgehend — dessen Konstitution der des Asarylaldehyds nahe steht — zu analogen Ätherverbindungen zu gelangen. — Wie aber unten ersichtlich wird, bilden sich aus Apioaldehyd — abhängig von der Durchführung der Reaktion — nicht immer ätherartige Verbindungen, sondern auch die normalen sekundären Alkohole.

¹⁾ B. 39, 1218 [1906].

Wir möchten an dieser Stelle außer den ätherartigen Verbindungen auch die Carbinole kurz anführen, nachdem dieselben — unseren Kenntnissen nach — bis jetzt nicht beschrieben sind.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Apiolaldehyd.

I. [Dimethoxy-methylendioxy-phenyl]-methyl-carbinol,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Zu seiner Gewinnung wurde 0.6 g Magnesium mit 4 g Jodmethyl und 15 ccm Äther — in bekannter Weise — in Lösung gebracht und 3.5 g fein gepulverter Apiolaldehyd, in 20 ccm Benzol suspendiert, allmählich — unter starker Kühlung — hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Zersetzen mit Eis mit zur vollständigen Auflösung benötigter verdünnter Salzsäure behandelt. Die abgetrennte und mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung ließ nach dem Verjagen des Äthers ein krystallinisches Produkt zurück, welches aus warmem Benzol — nach Zugabe von Petroleumäther — umkrystallisiert wurde.

Das Carbinol bildet kleine, farblose Krystalle, welche von allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. — Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

0.2076 g Sbst.: 0.4446 g CO_2 , 0.1164 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 58.40, H 6.19.

Gef. » 58.40, » 6.22.

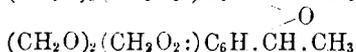
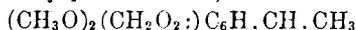
II. *Symm.* Di-(dimethoxy-methylendioxy-phenyl)-äthyl-äther, $[(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{O}$.

Diese Verbindung wurde ebenfalls aus den gleichen Mengen der oben angegebenen Ausgangsmaterialien durch eine gewisse Abänderung des allgemeinen Verfahrens dargestellt.

Wir brachten nämlich 0.6 g Magnesium mit 4 g Jodmethyl in ätherischer Lösung zur Reaktion und ließen zu der Lösung 3.5 g des Apiolaldehyds in lauwärmer Benzollösung ohne Kühlung zufließen. Das Reaktionsprodukt wurde nach einigem Stehen mit Eis versetzt und nach starkem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Äther abgetrennt. Nach dem Verdunsten des mit Kaliumcarbonat getrockneten Äthers blieb ein dickflüssiges, gelbes Öl zurück, aus welchem sich nach Behandeln mit Alkohol feine Kryställchen ausschieden.

Das Produkt bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schöne, weiße Krystalle, die bei 122° schmelzen.

Den Analysen, Molekulargewichts- und Methoxylbestimmungen nach ist diese Verbindung der Äther des Methyl-[dimethoxy-methylendioxy-phenyl]-carbinols,



Folgende Resultate stimmen mit dieser Formel vollkommen überein.

0.2116 g Sbst.: 0.4708 g CO₂, 0.1144 g H₂O.
 C₂₂H₂₆O₉. Ber. C 60.82, H 6.00.
 Gef. » 60.68, » 5.99.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt. Lösungsmittel Urethan.

Substanz I: 0.2745 g, II: 0.5082 g. Urethan 22.45 g. Depr. I: 0.17°, II: 0.26°.

Mol.-Gew. Ber. 434. Gef. I: 362, II: 434.

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0.2031 g Sbst.: 0.4342 g AgJ.
 Ber. OCH₃ 28.57. Gef. OCH₃ 28.20.

Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Apiolaldehyd.

I. [Dimethoxy-methylendioxy-phenyl]-äthyl-carbinol,
 (CH₃O)₂(CH₂O₂:)C₆H₄.CH(OH).C₂H₅.

Läßt man Apiolaldehyd, in Benzol suspendiert, auf die berechnete Menge von Äthylmagnesiumjodid unter starker Kühlung einwirken, so erhält man nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Eis und wenig verdünnter Salzsäure durch Ausäthern den normalen, sekundären Alkohol. Er krystallisiert aus Benzol-Petroleumäther-Gemisch in gut ausgebildeten, weißen Krystallen vom Schmp. 54°.

0.2102 g Sbst.: 0.4607 g CO₂, 0.1266 g H₂O.
 C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 60.00, H 6.66.
 Gef. » 59.76, » 6.69.

II. *Symm.* Di-(dimethoxy-methylendioxy-phenyl)-propyl-äther, [(CH₃O)₂(CH₂O₂:)C₆H₄.CH(C₂H₅)₂]₂O.

Wenn man Äthylmagnesiumjodid auf Apiolaldehyd ohne Kühlung einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure stark ansäuert, gewinnt man die Ätherverbindung. Dieser Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, weiße Krystalle, die bei 112° schmelzen.

0.1774 g Sbst.: 0.4049 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₉. Ber. C 62.33, H 6.49.
 Gef. » 62.24, 62.03, » 6.43, 6.33.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Urethan.

Substanz I: 0.1660 g, II: 3510 g. Urethan 18.34 g. Depr. I: 0.11°, II: 0.24°.

Mol.-Gew. Ber. 462. Gef. I: 411, II: 398.

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0.2300 g Sbst.: 0.4595 g AgJ.

Ber. OCH_3 26.84. Gef. OCH_3 26.35.

Phenyl-[dimethoxy-methylendioxy-phenyl]-carbinol,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2):\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5.$

Wegen Mangel an Apiolel bezw. Apiolelaldehyd konnten wir aus Phenylmagnesiumjodid und Apiolelaldehyd nur das normale Carbinol darstellen. Ob von diesen Komponenten eine Ätherverbindung ebenfalls darstellbar ist, muß vorerst dahingestellt bleiben.

Die Carbinolverbindung bildet, aus Benzol umkrystallisiert, bei 72° schmelzende weiße Krystalle.

0.1952 g Sbst.: 0.4758 g CO_2 , 0.0951 g H_2O . — 0.1995 g Sbst.: 0.4860 g CO_2 , 0.0968 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 66.66, H 5.55.

Gef. » 66.47, 66.43, » 5.41, 5.39.

Darstellung des Apiolelaldehyds.

Eine Methode zur Darstellung des Apiolelaldehyds haben zuerst J. Ginsberg¹⁾, G. Ciamician und P. Silber²⁾ angegeben. Sie oxydierten Isoapiole durch Cbromsäure bezw. doppelchromsaures Kalium. Die von den genannten Autoren beschriebene, ziemlich umständliche Methode führt aber nur zu einer schlechten Ausbeute (aus 3 g Isoapiole, 0.70 g Aldehyd, also ca. 25 %).

Gelegentlich der Untersuchung über die Einwirkung von aliphatischen Nitrosokörpern auf aromatische Propenylverbindungen hat der eine von uns gefunden³⁾, daß Äthylnitrit bei Gegenwart von Salzsäure unter gewissen Verhältnissen diese ungesättigten Verbindungen zu Aldehyden oxydiert. Die Oxydation mit Äthylnitrit verläuft sehr glatt, und der Aldehyd bildet sich viel schneller in reinerem Zustande und mit besserer Ausbeute als bei der Anwendung von doppelchromsaurem Kalium.

Die Oxydation wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu einer Lösung von 10 g Isoapiole in 50 ccm Äthylalkohol, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, wurden durch den Kühler 7 ccm frisch bereitetes Äthylnitrit und nachher 4.5 ccm konzentrierte Salzsäure in rascher Folge zufließen gelassen. Die Oxydation beginnt sogleich ohne Wärmezufuhr, die Flüssigkeit fängt an zu sieden, so daß man durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser

¹⁾ B. 21, 1192 [1888]. ²⁾ B. 21, 1621 [1888].

³⁾ R. Fabinyi, 1893, Stereochemische Studien. Mitteilungen der ung. Akademie der Wissenschaften.

den Verlauf der Reaktion mäßigen muß. Kurze Zeit nach Beendigung der höchstens 10 Minuten lang dauernden Reaktion erstarrt der Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Die von der Flüssigkeit getrennten Krystalle sind nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol fast schneeweiß und analysenrein.

Die Ausbeute an Apiolaldehyd beträgt durchschnittlich 40—45 %. Nach dem Abfiltrieren der Aldehydkrystalle erhält man aus dem Reaktionsgemisch durch Verdünnen mit Wasser eine ölige Schmiere, aus der sich durch Behandeln mit Alkohol noch eine weitere Menge der Aldehydkrystalle erhalten läßt.

Apiolsäure bildet sich bei dieser Reaktion nicht einmal in Spuren.

Asaron läßt sich mit Äthylnitrit gleichfalls mit sehr guter Ausbeute zu Asarylaldehyd oxydieren.

1917, 8. August.

183. W. Borsche: Über den wechselseitigen Austausch von aromatisch gebundenem Hydroxyl und Halogen.

[Aus dem Allgem. Chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. August 1917.)

Vor einiger Zeit habe ich zusammen mit L. Stackmann und J. Makaroff-Semljanski an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß in 2.4-Dinitro-halogen-benzolen die *para*-ständige Nitrogruppe durch .CN, .CO.CH₃ oder .CO.C₆H₅ ersetzt werden kann, ohne daß dadurch die Reaktionsfähigkeit des Halogens wesentlich beeinträchtigt wird¹⁾. Die betreffenden Verbindungen, 3-Nitro-4-brom-benzonitril, 3-Nitro-4-brom-acetophenon usw., sind auf bekannten Wegen leicht zugänglich. Wir konnten deshalb diese Beobachtung präparativ verwenden, ohne nach neuen Verfahren zu ihrer Darstellung suchen zu müssen. Es schien mir aber in diesem Zusammenhang vom Standpunkt der Theorie aus doch nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob die aktivierende Wirkung, die hier .CN, .CO.CH₃ und .CO.C₆H₅ zusammen mit einer *ortho*-ständigen Nitrogruppe auf aromatisch gebundenes Halogen ausüben, sich auch auf Hydroxyl erstreckt in dem Sinne, daß z. B. aus 3-Nitro-4-oxy-benzonitril (I.) beim Erwärmen mit Toluolsulfochlorid und Dialkylanilin

¹⁾ B. 49, 2222 [1916].