

Naturwissenschaftliche Museumshefte.

Mitteilungen aus der naturwissenschaftlichen Classe
des Erdélyi Múzeumegyesület (Siebenbürgischer
Museumverein).

Übersicht und Auszüge.

IV. Band.

1909.

Nr. 1.

Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Universität Kolozsvár.

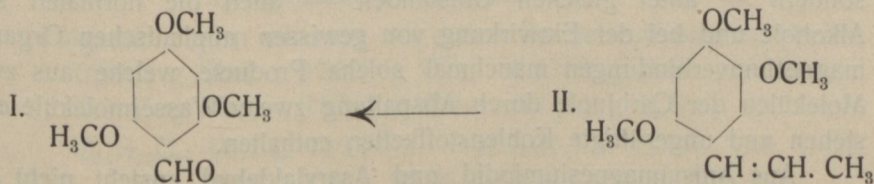
Ueber einige anormale Eigenschaften des Asarylaldehyds.

VON DR. T. SZÉKI.

Vor einigen Jahren habe ich in den „Berichten“ der deutschen chemischen Gesellschaft — gemeinsam mit Herrn Prof. FABINYI — eine Mittheilung veröffentlicht, in der wir einige solche Verbindungen beschrieben, welche wir aus Asarylaldehyd und einigen Organomagnesium-Verbindungen dargestellt haben. In dieser Abhandlung haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid, Aethylmagnesiumjodid und Methylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd, die Reaction — unter gewöhnlichen Verhältnissen — merkwürdiger Weise nicht normal verläuft. Es bilden sich nämlich bei dieser Reaction nicht die erwarteten secundären Alkohole, sondern aetherartige Verbindungen, welche aus zwei Molekülen der Carbinole durch Wasserabspaltung entstehen.

In letzterer Zeit habe ich diese Reaction auch auf andere Organomagnesiumverbindungen ausgedehnt und in dieser Mittheilung berichte ich über einige solche Verbindungen, welche ich aus Asarylaldehyd mittelst Anisylmagnesium-jodid Para- und Ortho-tolyl-magnesiumbromid, α -Naphthylmagnesiumbromid, norm. Propylmagnesiumjodid und Isobutylmagnesiumjodid dargestellt habe.

Der Asarylaldehyd ist — wie bekannt — ein Trimethoxybenzaldehyd mit der folgenden Constitution. (I.)

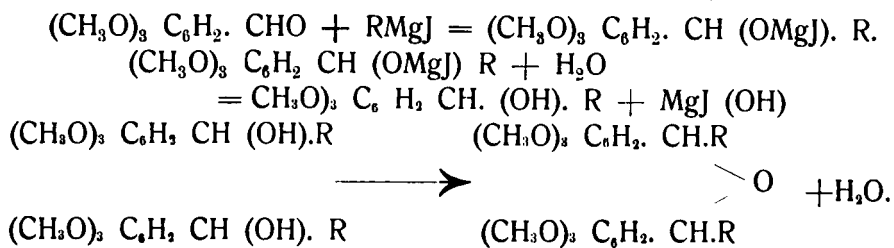


Man erhält diesen Körper leicht aus der entsprechenden Propenylver-

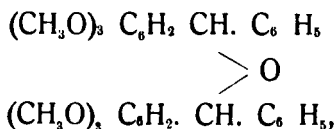
¹ Berl. Ber. 1906. XXXIX. 1218.

bindung — aus dem Asaron (II.) — durch Oxydation, in alkalischer Lösung, mit Kaliumpermanganat. Beide Körper wurden in unserem Universitätslaboratorium dargestellt; der letztere durch Destillation mit Wasserdampf aus den im Früherbst gesammelten Wurzeln des *Asarum europaeum*, welches in den Wäldern der Umgebung von Kolozsvár in reichlicher Menge wächst.

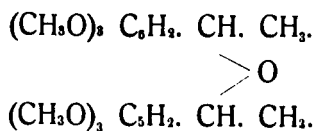
Unseren damals gemachten Beobachtungen nach kann der Verlauf der Reaction zwischen Asarylaldehyd und Organomagnesiumverbindungen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd bildet sich das symm. Di- (phenyl-trimethoxyphenyl) methylaether:



Ferner aus Magnesiumjodmethyl und Asarylaldehyd das symm. Di (methyltrimethoxyphenyl) methyl-aether:

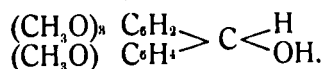


Ich hoffte mittelst anderer Organomagnesiumverbindungen zu analogen Körpern zu gelangen. Wie aber gleich ersichtlich wird, bilden sich bei dieser Reaction nicht immer solche aetherartige Verbindungen, sondern — unter gleichen Umständen — auch die normalen sec. Alkohole und bei der Einwirkung von gewissen aliphatischen Organomagnesiumverbindungen manchmal solche Producte, welche aus zwei Molekülen der Carbinole durch Abspaltung zweier Wassermoleküle entstehen und ungesättigte Kohlenstoffketten enthalten.

Aus Anisylmagnesiumjodid und Asarylaldehyd entsteht nicht der erwartete symm. Di- (p-methoxyphenyl-trimethoxyphenyl) methyl-

¹ Loc. cit.

aether, sondern das Trimethoxyphenyl-p-methoxyphenyl-carbinol (Asaryl-Anisyl-carbinol):



Zu seiner Gewinnung wurde 0·6 g Magnesiumband mit 6 g Jodanisol und 15 ccm Aether — in bekannter Weise — in Lösung gebracht und 3·5 g Asarylaldehyd, in 20 ccm Benzol gelöst, allmählich — unter Abkühlung — hinzugefügt. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, nach dessen vollständiger Abscheidung das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die wässrige Schicht von Aether getrennt und alsdann noch zweimal mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die — mit Kaliumcarbonat getrocknete — aetherische Lösung liess nach dem Verjagen des Aethers ein schmieriges Product zurück, aus welchem sich nach Behandeln mit Alkohol feine Kryställchen ausschieden. Die letzteren werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

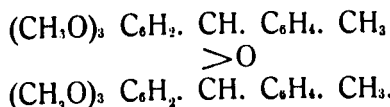
Diese Verbindung bildet kleine farblose Krystalle, die bei 90° schmelzen. Sie lösen sich nicht in Wasser, werden aber von den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit rother Farbe.

0·1851 g Sbst. : 0·4545 g CO₂, 0·1135 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₅. Ber. C 67·10, H 6·57

Gef. „ 66·96, „ 6·81.

Aus Magnesium-p-bromtoluol und Asarylaldehyd konnte ich keine Carbinole darstellen. Aus diesen Körpern bildete sich immer eine aetherartige Verbindung, welche dem — aus Phenylmagnesiumjodid und Asarylaldehyd erhältlichen — Product analog construiert ist. Es kann also als ein symm. Di-(p-tolyl-trimethoxyphenyl) methyl-aether bezeichnet werden:



Folgende Zahlen stimmen mit dieser Formel vollkommen überein:

0·1868 g Sbst. : 0·5004 g CO₂, 0·1163 g H₂O

0·2145 g Sbst. : 0·5740 g CO₂, 0·1434 g H₂O

C₃₄H₃₈O₇. Ber. C 73·11 H 6·81

Gef. „ 73·05, 72·98 „ 6·91, 7·27.

Diese Verbindung wurde nach dem oben angegebenen allgemeinen Verfahren — aus 5 g p-Bromtoluol, 0·6 g Magnesiumband und 3·5 g

Asarylaldehyd — dargestellt. Sie bildet einen weissen krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin-Gemisch, einen Schmp. von 175° zeigte. Die Krystalle lösen sich in conc. Schwefelsäure mit tiefrother Farbe.

Es ist mir nicht gelungen aus Ortho-tolyl-magnesiumbromid und Asarylaldehyd — nach der gewöhnlichen Methode — einen krystallinischen Körper zu erhalten. Nachdem ich aber die — in Aether-Benzolgemisch suspendirte — Organomagnesiumdoppelverbindung in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben drei Stunden lang kochte, und nach dem Verdunsten des Aethers und des Benzols endlich den Rückstand in einem Paraffinbad $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 130° erhitzte, erhielt ich nach dem Zersetzen und Ausäthern eine dickflüssige Masse, aus welcher sich nach Auflösen in Benzol und Hinzufügen von etw. Ligroin nach einigem Stehen farblose Krystalle ausschieden, welche in reinem Zustande gegen 85° unscharf schmelzen.

Den Analysen und Methoxylbestimmungen nach hat in diesem Falle nicht nur Wasseraustritt stattgefunden, sondern sich auch eine Oxymethylgruppe abgespalten. Die folgenden Resultate stimmen am besten für die Formel $C_{23}H_{32}O_5$:

0·2040 g Subst. :	0·5812 g CO_2 ,	0·1320 g H_2O .
0·1850 g Subst. :	0·5270 g CO_2 ,	0·1134 g H_2O .
$C_{23}H_{32}O_5$ Ber. C	77·95	H 6·29
Gef. „	77·70, 77·74	„ 6·64, 6·75.

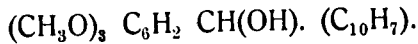
Methoxylbestimmung nach ZEISEL :

0·2104 g Subst. :	0·4814 g AgJ.
Ber. OCH_3	30·51 Gef. OCH_3 30·18.

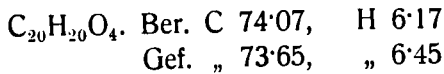
Ueber die Constitution dieser Verbindung kann ich jetzt nichts Sicheres aufstellen. Da sie sich in geringer Ausbeute bildet und auch ihre Reinigung ziemlich langwierig ist, konnte ich bis jetzt mit derselben keine genügenden Versuche durchführen. Die nähere Untersuchung dieses Körpers will ich noch fortsetzen.

‡

Lässt man Asarylaldehyd — in bekannter Weise — auf die berechnete Menge α -Naphthylmagnesiumbromid einwirken so erhält man nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure durch Ausäthern den normalen sec. Alkohol, das Trimethoxyphenyl-naphthyl-carbinol:

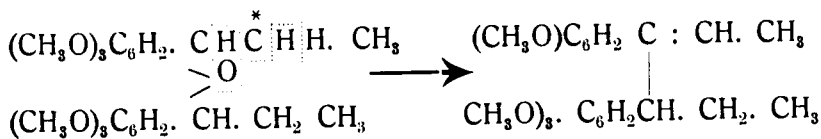


Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 132°. Von conc. Schwefelsäure werden sie mit sehr schöner blauvioletter Farbe aufgenommen:



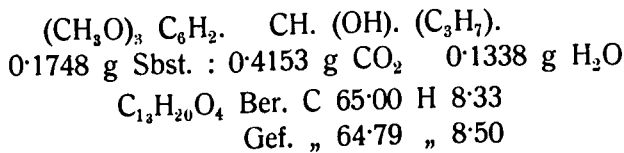
#

Bei der Einwirkung von Aethylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd bildet sich — wie ich mit Herrn Prof. FABINYI constatirt habe — weder der erwartete symm. Di- (aethyl-trimethoxyphenyl) methyl-aether, noch das Aethyl-trimethoxyphenyl-carbinyl, oder die betreffende Propenyl-Verbindung (Asaron), welche sich bei dieser Reaction eventuell hätte bilden können, sondern das 3,4 Di (-trimethoxyphenyl) 2-hexen:



Für das Austreten des Wassers aus der in der Formel dieser Verbindung angegebenen Stelle und dementsprechende Bildung einer 2-Hexenkette spricht der Umstand, dass die oben erwähnten symmetrischen Aetherverbindungen unter den angeführten Bedingungen zur Wasserabgabe nicht fähig erscheinen. Bei dem bis jetzt genannten Körpern befindet sich nämlich an dem in der Formel des hexylengebenden Condensationsproductes mit einem Stern bezeichneten Stelle ein aromatischer Kern, oder eine Methyl-Gruppe anstatt des reactionsfähigen Methylens.

Es schien mir demnach sehr möglich, dass man von n-Propyljodid ausgehend — in welchem an richtiger Stelle eine solche Methylengruppe vorhanden ist — zu einem ähnlichen, eine ungesättigte Kohlenstoffkette enthaltenden Körper gelange. Wie aber schon eine Verbrennung zeigte, bildete sich ein norm. Alkohol und zwar das Trimethoxyphenyl-propyl-carbinol:



#