

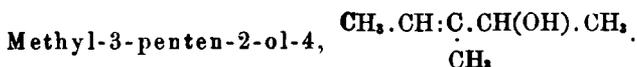
665. Paul Abelmann: Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. November 1907.)

Um einen Beitrag zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen zu liefern, veranlaßte mich Hr. Prof. Grignard in Lyon, die Einwirkung des Tiglinaldehyds auf magnesiumorganische Verbindungen zum Gegenstand eingehender Untersuchungen zu machen, deren bisher erhaltene Resultate in folgendem gegeben werden sollen, indem ich mir weitere Mitteilungen, sowie eine nähere Behandlung des Themas für eine spätere Veröffentlichung vorbehalte.

Durch Einwirkung des Tiglinaldehyds auf Methylmagnesiumbromid wurde erhalten:



Ein Mol.-Gew. Tiglinaldehyd, versetzt mit einem Volumen absolutem Äther, läßt man aus einem Tropftrichter zu einem Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid, das in 250 g absolutem Äther gelöst ist, hinzufließen. Das Reaktionsprodukt wird am folgenden Tag mit Eis und verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis es schwach saure Reaktion zeigt. Nach Trennung der wäßrigen von der ätherischen Schicht wird diese mittels Natriumbicarbonat neutralisiert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird hierauf abdestilliert und der Rückstand zuerst unter vermindertem, dann unter normalem Druck destilliert. Er zeigte den Sdp. 139—141°.

Das Methyl-3-penten-2-ol-4 ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem, etwas stechendem Geruch.

0.2820 g Sbst.: 0.7436 g CO₂, 0.3066 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. > 71.91, > 12.08.

Das Molekulargewicht wurde durch Beobachtung der Gefrierpunktniedrigung bestimmt; als Lösungsmittel wurde Benzol verwandt.

0.9082 g Sbst., 34.0497 g Benzol; Gefrierpunktniedrigung: 1.27°.

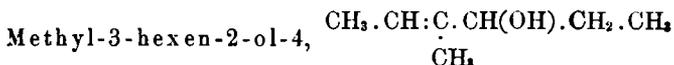
C₆H₁₂O. Ber. Mol.-Gew. 100. Gef. Mol.-Gew. 102.9.

Der Essigsäureester wurde dargestellt durch 7-stündiges Erhitzen von 20 g des Alkohols und 30 g Essigsäureanhydrid auf 140—145°. Er stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehm süßlichem Geruch, die bei 153—155° siedet. Ausbeute 12 g.

0.2450 g Sbst.: 0.6056 g CO₂, 0.2186 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.60, H 9.90.

Gef. > 67.41, > 9.91.



Wurde erhalten durch Einwirkung des Tiglinlaldehyds auf Äthylmagnesiumbromid; im übrigen wurde das gleiche Verfahren beobachtet, das beim Methyl-3-penten-2-ol-4 angegeben ist. Das Methyl-3-hexen-2-ol-4 siedet unter 80 mm Druck bei 154—155°. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem, stechendem Geruch.

0.2118 g Sbst.: 0.5726 g CO₂, 0.2366 g H₂O.

C₇H₁₄O. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.73, » 12.41.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode gab mir: 0.6450 g Sbst., 24.4106 g Benzol; Gefrierpunktserniedrigung: 1.12°.

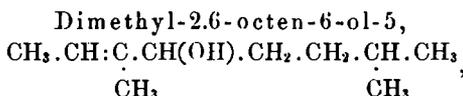
C₇H₁₄O. Ber. Mol.-Gew. 114. Gef. Mol.-Gew. 115.6.

Der Essigsäureester wurde erhalten durch 8-stündiges Erhitzen auf 140—145° von 20 g Methyl-3-hexen-2-ol-4 mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Angenehm süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 167—170°. Ausbeute 12 g.

0.3268 g Sbst.: 0.8288 g CO₂, 0.3090 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.23, H 10.25.

Gef. » 69.16, » 10.50.



erhielt ich, indem ich ein Mol.-Gew. mit einem Volumen absolutem Äther verdünnten Tiglinlaldehyds auf ein Mol.-Gew. mit 250 g absolutem Äther versetzten Isoamylmagnesiumbromids tropfenweise einwirken ließ und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise wie oben behandelte. Bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, die nach vorausgegangener Destillation unter vermindertem Druck unter normalem Druck den Sdp. 202—204° zeigte.

0.2944 g Sbst.: 0.8284 g CO₂, 0.3394 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.81, H 12.93.

Gef. » 76.74, » 12.80.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung gab mir die folgenden Werte:

0.4076 g Sbst., 20.9476 g Benzol; Gefrierpunktserniedrigung: 0.63°.

Ber. Mol.-Gew. 156.2. Gef. Mol.-Gew. 151.3.

Ich behalte mir vor, die Einwirkung noch einiger anderer organomagnesischer Verbindungen auf Tiglinlaldehyd zu studieren; auch will ich die Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus diesen Alkoholen versuchen.

München, Chemisches Laboratorium der HHrn. Dr. Bender und Dr. Hobein.