

wir, mit einer Drehspindel versehen, im Ofen befestigt; sie läßt sich durch Eindrehen in den Ofen höher und tiefer stellen. Um trotz des Drehens die Zufuhr von Kühlwasser zur Elektrode sicher zu stellen, verbinden wir die nach unten hin stark verlängerte Elektrode durch ein weitgebohrtes Kugelgelenk mit einem zweiten Kupferrohr und stecken durch dieses und das Kugelgelenk hindurch bis in den Elektrodenkopf hinein ein dünneres Rohr, das der Wasserzuführung dient; dem Wasserablauf dient der Raum zwischen den inneren und den äußeren Rohren. Die obere Elektrode isolieren wir in gleicher Weise, wie im Falle des Kohlerohr-Widerstandsofens. Wir haben dieselbe aber nicht beweglich eingerichtet; wir befestigen darin einen Stift aus dem niederzuschmelzenden Metall mit Hilfe von Hartlot, das wir mit Knallgasgebläse in sie einschmelzen. Die Wasserkühlung der Elektrode verhindert das Schmelzen des Hartlots, und durch Verwendung zweier Elektroden aus gleichem Metall, von denen die eine niederzuschmelzen und die andere bereits geschmolzen ist, vermeiden wir jede Verunreinigung des niederzuschmelzenden Metalls.

Da diese Anordnung des Ofens mit der von Weiß jüngst beschriebenen (l. c.) im Wesentlichen übereinstimmt, erscheint es uns entbehrlich, auf deren Beschreibung hier weiter einzugehen.

248. Paul Abelmann: Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd und das optische Verhalten der Produkte.

(Eingegangen am 20. April 1910.)

In vorliegender Abhandlung werden die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd im Resümee gegeben werden, die erst kürzlich in eingehenderer Form als Dissertation der Universität Lyon veröffentlicht worden sind¹⁾. Von einer Besprechung der dort ebenfalls behandelten β -Glykole, die bei der Einwirkung des Acetpropionaldols, das die erste Phase in der Bildung des Tiglinaldehyds darstellt, auf magnesiumorganische Verbindungen entstehen, muß ich hier absehen, und ich verweise deshalb auf die von mir schon vor einiger Zeit an dieser Stelle über diesen Gegenstand gemachte Mitteilung²⁾, sowie auf die oben erwähnte Arbeit.

Ich will es nicht unterlassen, Hrn. Prof. Barbier in Lyon, in dessen Laboratorium vorliegende Untersuchungen zum großen Teil

¹⁾ Thèse de Doctorat, Lyon 1910. ²⁾ Diese Berichte **42**, 2500 [1909].

ausgeführt wurden, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen Dank auszusprechen; ebenso ergreife ich mit Vergnügen die sich mir hier bietende Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Grignard, früher in Lyon, jetzt in Nancy, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich in liebenswürdigster Weise mit seinen Ratschlägen unterstützt hat, auch an dieser Stelle meiner Dankbarkeit zu versichern.

Den zu den Reaktionen nötigen Tiglinaldehyd stellte ich zum großen Teil nach den Angaben von Lieben und Zeisel¹⁾ dar: man erhält hierbei direkt den ungesättigten Aldehyd, indem das intermediär sich bildende Aldol noch während seines Entstehens ein Molekül Wasser abgibt; zum Teil auch erhielt ich ihn durch Deshydratation des Acetpropionaldols. Das Acetpropionaldol wurde nach einem von Prof. Grignard und mir ausgearbeiteten Verfahren dargestellt, das darin besteht, Acet- und Propionaldehyd in starker ätherischer Lösung der Einwirkung einer 10-prozentigen wäßrigen Kaliumhydratlösung auszusetzen.

Der Mechanismus der Operation ist sehr einfach: die Kondensationsflüssigkeit löst jeweils nur ganz geringe Mengen der Aldehyde, transformiert diese in Aldol, welches letzteres dank der großen Äthermenge sich rapide in diesem Agens löst und auf diese Weise dem verharzenden Einflusse der Kalilauge entgeht. Diese Methode, die wir mit gleich gutem Erfolge bei der Darstellung des Propionaldols angewendet haben²⁾, und die schon früher ebenso günstige Resultate bei der Kondensation des Acetaldehyds zu Crotonaldol³⁾ lieferte, gestattet es, diesen nach der alten Methode von Schmalzhofer⁴⁾ fast unzugänglichen Körper — dieser Autor erhielt ihn durch 6 Tage langes Schütteln der äquimolekularen Aldehydmengen in Gegenwart von Natriumbicarbonat im zugeschmolzenen Gefäß — in kurzer Zeit (in nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) auf einfache und elegante Weise mit guten Ausbeuten darzustellen.

Die Deshydratation des Acetpropionaldols bewirkt man durch Verstärken der Konzentration der Kaliumhydratlösung, die der Kondensation gedient hatte, nach stattgefundener Aldolisierung unter gleichzeitigem Ansteigenlassen der Temperatur auf etwa 26—30°. Nähere Angaben über dieses Kondensations- und Deshydratationsverfahren finden sich außer in meiner Dissertation im Referat über die Sitzung

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 7, 53 [1886].

²⁾ Bull. soc. chim. de France 1909, 312, Procès-Verbaux.

³⁾ Grignard und Reif, Bull. soc. chim. [4] 1, 114 [1907].

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 21, 671 [1900].

vom 26. Februar 1909 der Sektion Lyon der Soc. chim. de France¹⁾; auch wird demnächst eine weitere Publikation über dieses Thema erscheinen.

Die Einwirkung des Tiglinaldehyds wurde außer auf Methylmagnesiumjodid auf die Magnesiumderivate des Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylbromids untersucht.

Die Reaktion wurde vorgenommen, indem man auf je ein Mol.-Gew. der betreffenden magnesiumorganischen Verbindung, die in bekannter Weise dargestellt wurde, je ein Molekül des Aldehyds aus einem Tropftrichter langsam einwirken ließ, das Reaktionsprodukt hydrolysierte und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fraktionierte.

Ich gelangte so zu den folgenden ungesättigten, sekundären Alkoholen: Methyl-3-penten-2-ol-4, Methyl-3-hexen-2-ol-4, Methyl-3-hepten-2-ol-4, Dimethyl-3.5-hexen-2-ol-4, Dimethyl-3.6-hepten-2-ol-4 und Dimethyl-3.7-octen-2-ol-4, die sich alle als farblose, bewegliche, z. T. als leicht ölige, stark riechende Flüssigkeiten von süßlich-ätzendem Geschmack zeigen, normale Molekularefraktionen besitzen und gleichmäßig ansteigende Siedetemperaturen aufweisen.

Die beiden ersten Alkohole ließen sich ohne bemerkenswerte Zersetzung bei normalem Drucke rektifizieren; bei den höheren war die Wasser-Abspaltung schon eine vorgeschrittene, und es mußte deshalb von einer Rektifikation unter gewöhnlichem Barometerstande abgesehen werden.

Die Ausbeuten an Alkohol betragen je nach der Wahl des Halogenalkyls 40—70 % von der Theorie.

Freie Kohlenwasserstoffe traf ich im Rohprodukt nicht an; hingegen gab mir eine jede Operation hochsiedende Polymerisationsprodukte, die aber im allgemeinen nicht sehr bedeutend waren, und aus denen es mir in keinem Falle gelang, eine reine Analysensubstanz zu isolieren.

Versuche, die Hydroxylgruppe durch Chlor mittels Phosphor-pentachlorid zu ersetzen, führten, trotzdem mit aller gebotenen Vorsicht zu Werke gegangen wurde und der Reaktionskolben sich ständig in Kältemischung befand, zu keinem befriedigenden Resultate, immer nur wurde bei der Fraktionierung ein Produkt erhalten, das fast ganz, ohne bestimmten Siedepunkt zu zeigen, in einem Intervall von ca. 80—100° über der Siedetemperatur des betreffenden Alkohols übergang, und aus dem es mir nicht gelang, ein reines Analysenprodukt zu gewinnen.

¹⁾ Bull. soc. chim. de France 1909, 312, Procès-Verbaux.

Das Phosphorpentachlorid scheint auf die Alkohole wasserentziehend einzuwirken und die sich bildenden Kohlenwasserstoffe zu polymerisieren. Vom gesuchten Chlorwasserstoffester schien die Flüssigkeit nur Spuren zu enthalten. Dagegen gelang es leicht und mit sehr guten Ausbeuten, die Chloride dieser ungesättigten Alkohole nach dem noch wenig bekannten, aber ebenso einfachen wie vorzüglichen Verfahren von Norris¹⁾, durch Kochen bezw. Destillieren der Alkohole mit Salzsäure ($D = 1.12$) darzustellen, das dieser Autor unter sehr günstigen Bedingungen bei verschiedenen gesättigten Alkoholen in Anwendung gebracht hatte. Die Doppelbindung wird hierbei nicht angegriffen, was man hätte befürchten können. Ich komme auf dieses Verfahren noch im speziellen Teil zurück.

Es gelang mir nicht, die Phenylurethane meiner Alkohole darzustellen, obwohl ich mit absolut reinen Produkten und mit Phenylisocyanat der Firma Kahlbaum in Berlin arbeitete; immer erhielt ich nur Diphenylharnstoff, selbst als ich nach den Angaben von Vallée²⁾ in Gegenwart eines Körnchens Natrium operierte.

Das Methyl-3-penten-2-ol-4 und das Methyl-3-hexen-2-ol-4 unterzog ich dem Oxydationsverfahren von Wagner³⁾, indem ich eine 1-proz. Kaliumpermanganatlösung auf diese Alkohole einwirken ließ; ich gelangte so zu den ihnen entsprechenden Glycerinen: Methyl-3-pentantriol-2.3.4 und Methyl-3-hexantriol-2.3.4.

Die Überführung dieser Alkohole in Diäthylenkohlenwasserstoffe konnte auf verschiedene Weise realisiert werden:

1. Aus den Alkoholen direkt durch Abspaltung eines Moleküls Wasser mittels Kaliumbisulfat als Deshydratationsagens oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bei welchem letzterem Verfahren die Operationsbedingungen in entsprechender Weise von den bei der Esterifikation angewandten abgeändert wurden (längeres, intensiveres Erhitzen, Essigsäureanhydrid in großem Überschuß) und die Esterbildung zum guten Teil verhindert werden konnte.

2. Aus den Chlorwasserstoffestern der Alkohole durch Entziehen von Salzsäure mittels Chinolin.

3. Versuche, die Bromderivate der Alkohole nach der Norrischen Methode darzustellen, gaben nicht die gesuchten Bromide, sondern Diäthylenkohlenwasserstoffe, indem das sich bildende Bromid noch während der Operation fast vollständig seinen Bromwasserstoff abgibt. Diese Erscheinung dürfte man wohl zweifellos auch bei anderen Alkoholen von ähnlichem Typus antreffen, sie könnte als Darstellungsweise der bezüglichen Kohlenwasserstoffe dienen. Ein Nach-

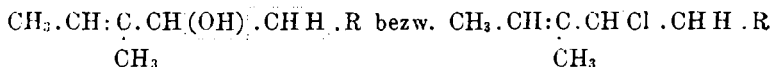
¹⁾ Amer. Chem. Journ. **38**, 627 [1907].

²⁾ Bull. soc. chim. **1908**. ³⁾ Diese Berichte **21**, 3347 [1888].

teil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß der Kohlenwasserstoff mehr oder minder durch Bromid bezw. Brom verunreinigt ist und dessen vollständige Elimination gewisse Schwierigkeiten bietet, worauf ich noch später zurückkommen werde.

Einige Versuche, die Wasser-Abspaltung mittels Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen, in der Kälte oder in der Wärme operierend, zu bewirken, gaben keine befriedigenden Ergebnisse.

Die Wasser-Abspaltung dieser Äthylenalkohole bezw. die Abgabe von Chlorwasserstoff ihrer Chlorwasserstoffester konnte nur in folgender Weise vor sich gehen:



und mußte demgemäß Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$ ergeben.

Dargestellt wurden die folgenden Diäthylenkohlenwasserstoffe: Methyl-3-pentadien-2.4, Methyl-3-hexadien-2.4, Methyl-3-heptadien-2.4, Dimethyl-3.5-hexadien-2.4, Dimethyl-3.6-heptadien-2.4 und Dimethyl-3.7-octadien-2.4. Es sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von starkem, aber nicht unangenehmem Geruch, die einen regelmäßigen Abstand in den Siedetemperaturen aufweisen. Die Molekulargewichts-Bestimmungen, die z. T. nach der Raoult'schen Methode, z. T. nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer ausgeführt wurden, ergaben Resultate in Übereinstimmung mit der Theorie.

Die Molekularrefraktion zeigt bei allen eine starke Exaltation nach oben, variierend zwischen 0.80 und 1.80, die in der Konstitution der Körper ihre Begründung hat und sich vollkommen mit den Beobachtungen, die andere Chemiker in analogen Fällen machten, deckt.

Experimenteller Teil.

Es sollen zuerst die Alkohole mit ihren Derivaten, und hierauf die Kohlenwasserstoffe zum Gegenstand der Besprechung gemacht werden.

Alkohole.

Die Einwirkung des Methyl-2-butenals-2.4 (Tiglinaldehyds) auf die magnesiumorganischen Verbindungen führt zu den im Folgenden beschriebenen Äthylenalkoholen, die farblose, bewegliche, die höheren Glieder leicht ölige Flüssigkeiten von starkem Geruche und süßlich-äzendem Geschmache darstellen.

Man erhält durch Einwirkung des Tiglynaldehyds auf Methylmagnesiumjodid:

Methyl-3-penten-2-ol-4¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Es wurden von diesem Alkohol bei 55—56° unter 20 mm Druck 70 g gewonnen, was einer Ausbeute von 70 % gleichkommt. Nach zwei Rektifikationen, wovon einmal über Bariumhydroxyd, ging der Körper bei 84—86° unter 88 mm Druck über; er siedet unter leichter Zersetzung bei 139—141° unter Normaldruck.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8793$, $d_{17.5}^4 = 0.86704$, $n_D^{17.5} = 1.4428$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30.58. \quad \text{Ber. } 30.85.$$

Essigsäureester. Die Ester der im Folgenden besprochenen Alkohole wurden durch 7—12-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler des betreffenden Alkohols mit Essigsäureanhydrid im Überschuß auf 145—150° erhalten.

Es sind alles farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von fruchtähnlichem Geruch. Siedepunkt vorliegenden Esters 153—155°.

Chlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$.

Die Chlorderivate meiner Alkohole stellte ich, wie ich schon einleitend bemerkt habe, nach dem Norrisschen Verfahren dar. Die Operation wurde in folgender Weise vorgenommen:

In einen kleinen Rundkolben, der einen 20 cm hohen, mit einem Thermometer versehenen Aufsatz trägt, werden jeweils 10 g des betreffenden Alkohols mit der 5—6-fachen Gewichtsmenge reiner Salzsäure ($D = 1.12$) gebracht. Beim Hinzufügen der Säure ist keine wesentliche Temperaturerhöhung zu bemerken, wohl aber nimmt die Säure sofort eine gelbliche Färbung an, die immer dunkler wird, um in Rotbraun überzugehen, sobald man mit dem Erhitzen beginnt, was zu der Annahme berechtigt, daß die Reaktion zum Teil sich schon in der Kälte vollzieht. Man erhitzt den Kolben, indem man darauf acht gibt, daß die Destillation nicht zu rasch von statten geht. Das gebildete Chlorid geht unterhalb der Siedetemperatur der Säure über; sobald das Thermometer den Siedepunkt dieser anzeigt, ist die Reaktion beendet. In der Vorlage scheidet sich das Reaktionsprodukt in zwei Schichten. Die untere Schicht besteht aus Wasser und etwas mitgerissener Säure, die obere aus dem Chlorid. Dieses wird von der Wasserschicht getrennt, zuerst mit etwas Wasser hierauf mit einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen und endlich über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeuten an Chlorestern betragen etwa 75—80 % der Theorie; es sind leicht bewegliche, angenehm riechende, sich sehr leicht verändernde Flüssigkeiten.

Siedepunkt des vorliegenden Chloresters 41—43° unter 31 mm.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. Cl 29.95. Gef. Cl 29.69.

¹⁾ Analytische Daten s. diese Berichte **40**, 4589 [1907].

Methyl-3-pentantriol-2-3-4,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Zu diesem symmetrischen Trimethyl-glycerin gelangt man, indem man das Methylpentenol der langsamen Einwirkung einer 1-proz. Kaliumpermanganatlösung aussetzt. Es wurden jeweilen 20 g Alkohol mit 2500 g der Permanganatlösung behandelt. Das Reaktionsprodukt wird der Wasserdampf-Destillation unterzogen: dabei wird eine geringe Menge eines öligen Produkts abgetrennt. Man läßt den Destillationskolben erkalten, saugt an der Pumpe das niedergeschlagene Mangandioxyd ab und wäscht den Niederschlag bis zur gänzlichen Farblosigkeit der Waschflüssigkeit mit heißem Wasser aus. Die alkalischen Filtrate, die natürlich ein sehr großes Volumen bilden, werden auf dem Wasserbade auf 250–300 qcm konzentriert, indem man während des Abdampfens einen Kohlensäurestrom hindurchleitet. Der Rückstand wird zur völligen Befreiung von Wasser in einen Schwefelsäure-Exsiccator gestellt. Sobald keine Gewichtsverluste mehr wahrnehmbar sind, wäscht man das Produkt mit Alkohol und Äther in gleichen Gewichtsmengen und filtriert die ausfallenden Salze ab, worauf das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgedampft wird. Die Behandlung mit Alkohol-Äther wird mehrmals wiederholt und endlich das Rohglycerin, das eine dunkelbraune, sirupöse Masse darstellt, im guten Vakuum aus dem Ölbad destilliert.

Das Methyl-3-pentantriol-2.3.4 siedet bei 159–160° unter 41 mm Druck bzw. bei 133–135° unter 13 mm Druck; es ist ein äußerst hygroskopischer, gelblicher, sehr dickflüssiger Sirup, der nach etwa 10 Monate langem Aufenthalte in einem Fläschchen plötzlich zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

0.1912 g Sbst.: 0.3758 g CO_2 , 0.1813 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 53.73, H 10.44.

Gef. » 53.60, » 10.53.

Triacetat: Darstellungsweise die gleiche, die bei den Essigsäureestern der Alkohole angewendet wurde.

Farblose, leichtölige Flüssigkeit vom Sdp. 143–146° unter 16 mm Druck, die alsbald krystallisiert. Nach zwei Krystallisationen in Äther zeigt es den Schmp. 123°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 55.38, H 7.69.

Gef. » 55.58, » 7.91.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Äthylmagnesiumbromid:

Methyl-3-hexen-2-ol-4¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Es siedet bei 71–73° unter 28 mm Druck, hierauf bei 94–95° unter 80 mm Druck. Sein Siedepunkt unter Normaldruck ist 154–155°. Ausbeute 64 %.

¹⁾ Analytische Daten s. diese Berichte **40**, 4590 [1907].

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8857$, $d_{10}^4 = 0.8704$, $n_D^{10} = 1.44914$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35.13. \quad \text{Ber. } 35.45.$$

Essigsäureester, Sdp. 167—170°.

Chlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Sdp. 51° unter 11.5 mm Druck.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$. Ber. Cl 26.80. Gef. Cl 26.66.

Methyl-3-hexantriol-2.3.4,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Sehr dickflüssiges Öl von goldgelber Färbung, das nicht kristallisiert; es destilliert bei 163° (nicht korr.) unter 36 mm Druck.

0.1633 g Sbst.: 0.3388 g CO_2 , 0.1573 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 56.75, H 10.81.

Gef. » 56.58, » 10.70.

Triacetat. Farbloses Liquidum vom Sdp. 146—147 unter 12 mm Druck.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 56.93, H 8.04.

Gef. » 56.78, » 8.13.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Propylmagnesiumbromid:

Methyl-3-hepten-2-ol-4, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

Es siedet bei 74—77° unter 17 mm Druck. Ausbeute 48 %.

0.2630 g Sbst.: 0.7206 g CO_2 , 0.2915 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 74.72, » 12.31.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode:

Sbst.: 1.1990 g, Benzol: 46.1590 g, Gefrierpunktniedrigung: 1.00°.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Mol.-Gew. Ber. 128. Gef. 127.3.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8814$, $d_{10}^4 = 0.8722$, $n_D^{10} = 1.45614$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39.90. \quad \text{Ber. } 40.05.$$

Essigsäureester, Sdp. 79—83° unter 16 mm Druck.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 70.58, H 10.58.

Gef. » 70.90, » 10.87.

Chlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Sdp. 53—54° unter 11 mm Druck.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ber. Cl 24.23. Gef. Cl 24.11.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Isopropylmagnesiumbromid:

Dimethyl-3.5-hexen-2-ol-4,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$

siedet bei 66—71° unter 19 mm Druck und hierauf bei der Rektifikation bei 86—88° unter 42 mm Druck. Ausbeute etwa 49 %.

0.1392 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.1605 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 74.76, » 12.81.

Molekulargewichtsbestimmung:

Sbst: 0.8853 g, Benzol: 32.3728 g, Gefrierpunktserniedrigung: 1.05°.

C₈H₁₆O. Mol.-Gew. Ber. 128. Gef. 127.6.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8727$, $d_{10}^4 = 0.8643$, $n_D^{10} = 1.45214$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39.97. \text{ Ber. } 40.05.$$

Essigsäureester. Sdp. 103—106 unter 57 mm Druck.

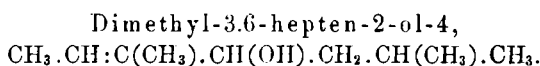
C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.58, H 10.58.

Gef. » 70.28, » 10.64.

Chlorwasserstoffester, Sdp. 58—60° unter 21 mm Druck. Ausbeute 80% der Theorie.

C₈H₁₅Cl. Ber. Cl 24.23. Gef. Cl 23.93.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Isobutylmagnesiumbromid:



Der Siedepunkt dieses Alkohols ist 113—114° unter 70 mm Druck. Ausbeute etwa 45 %.

0.1668 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.1954 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.05, H 12.68.

Gef. » 75.70, » 13.01.

Kryoskopie: Sbst.: 1.3701 g; Benzol: 45.2700 g; Gefrierpunktserniedrigung: 1.04°.

C₉H₁₈O. Mol.-Gew. Ber. 142. Gef. 142.6.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8753$, $d_{9.6}^4 = 0.8662$, $n_D^{9.6} = 1.45337$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44.33. \text{ Ber. } 44.66.$$

Essigsäureester: Sdp. 92—95° unter 18 mm.

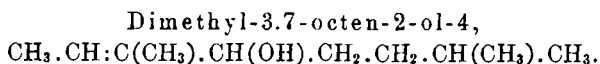
C₁₁H₂₀O₂. Ber. C 71.74, H 10.87.

Gef. » 71.80, » 11.11.

Chlorwasserstoffester: Seine Siedetemperatur liegt bei 59—63° unter 9 mm Druck. Ausbeute 78 %.

C₉H₁₇Cl. Ber. Cl 22.11. Gef. Cl 21.77.

Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Isoamylmagnesiumbromid:



Farblose Flüssigkeit von etwas fadem Geruch, destillierend bei 113—114° unter 30 mm, und bei 202—204° (nicht korr.) bei Normaldruck unter Zersetzung.

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

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.92, H 12.82.

Gef. » 76.74, » 12.80.

C₁₀H₂₀O. Mol.-Gew. Ber. 156. Gef. 151.3.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.8762$, $d_{10}^4 = 0.8674$, $n_D^{10} = 1.45460$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48.90. \quad \text{Ber. 49.26.}$$

Essigsäureester: Sdp. 159—163° unter 80 mm Druck und 208—213° (nicht korr.) bei normalem Barometerstand unter Zersetzung.

C₁₂H₂₂O₂. Ber. C 72.72, H 11.11.

Gef. » 72.67, » 11.10.

Chlorwasserstoffester: Sdp. 83—84° unter 12 mm Druck.

C₁₀H₁₉Cl. Ber. Cl 20.34. Gef. Cl 20.19.

Dien-Kohlenwasserstoffe.

Diese Dien-Kohlenwasserstoffe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von starkem, jedoch nicht unangenehmem Geruch.

Methyl-3-pentadien-2.4, CH₃.CH:C(CH₃).CH:CH₂.

Man erhielt diesen Kohlenwasserstoff ausgehend vom Chlorwasserstoffester des Methyl-3-pentenols-(2.4) durch Entziehung eines Moleküls Salzsäure mittels Chinolin.

In ein Rundkölbehen von 150—200 ccm Inhalt, das einerseits mit einem Tropftrichter mit Hahn in Verbindung steht, andererseits einen gewöhnlichen geraden Destillationsaufsatz von etwa 40 cm Höhe trägt, der seinerseits mit einem kleinen Kühler kommuniziert, wird das Chinolin gebracht. Die Röhre des Tropftrichters berühre fast das Niveau des Chinolins. Man erhitzt im Ölbad auf 170° und läßt alsdann tropfenweise aus dem Tropftrichter den Chloresther hinzufließen: es zeigen sich alsbald Dämpfe im Aufsatz, die Zersetzung hat begonnen; die Bildung des Kohlenwasserstoffs erreicht ihr Maximum bei etwa 180°, man läßt jedoch zuletzt die Temperatur des Ölbad auf 190—200° ansteigen. Um nichts zu verlieren, kann man noch zum Schluß der Operation einen Kohlensäurestrom durch den Apparat hindurchleiten, der die letzten Spuren von Kohlenwasserstoff mitnimmt. Die Vorlage, die in Eis gekühlt wird, enthält den Kohlenwasserstoff, der durch Spuren des Chlorids, das mitgerissen wurde, leicht verunreinigt ist; um diese zu entfernen, wird das Produkt während einiger Stunden über etwas trockenem, fein pulverisiertem Ätzkali auf dem Wasserbade erhitzt.

Die darauf folgende Rektifikation gibt gewöhnlich den reinen Kohlenwasserstoff.

Die Ausbeute betrug in diesem Falle 66 %.

Bisweilen sind aber noch weitere Rektifikationen über metallischem Natrium erforderlich, die natürlich große Verluste an Carbür zur Folge haben und die Ausbeute ganz erheblich herabsetzen.

Siedepunkt des Methyl-(3)-pentadiens-(2.4): 76—79°.

0.2805 g Sbst.: 0.9016 g CO₂, 0.3097 g H₂O.

C₆H₁₀. Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.66, » 12.26.

Das Molekulargewicht wurde nach dem Luftverdrängungsverfahren von Victor Meyer, in Anilin als Heizflüssigkeit, bestimmt:

Sbst.: 0.0809 g; Volumen der verdrängten Luft: 27.91 ccm; Temperatur: 23.2°; korr. Barometerstand: 725 mm.

C₆H₁₀. Ber. D = 2.84. Gef. D = 2.55.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7576$, $d_{16.5}^4 = 0.7473$, $n_D^{16.5} = 1.45427$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 29.73. \quad \text{Ber. } 28.93.$$

Tetrabromid, CH₃.CH Br.C Br(CH₃).CH Br.CH₂ Br.

Die Tetrabromide dieser Kohlenwasserstoffe wurden dargestellt, indem man auf den in seinem 6-fachen Gewicht Chloroform gelösten und auf -10° abgekühlten Kohlenwasserstoff langsam Brom in der genau theoretischen Menge [Br₄] einwirken ließ.

Alle diese Bromide sind sehr unbeständige, nicht destillierbare Flüssigkeiten, die nicht zum Krystallisieren zu bringen sind und bei der Analyse zu geringe Werte für Brom ergeben, was eben in ihrer großen Veränderlichkeit ihre Ursache hat: sie verlieren beständig Bromwasserstoff und werden in kurzer Zeit schwarz und dickflüssig.

C₆H₁₀Br₄. Ber. Br 79.60. Gef. Br 78.72.

Dibromhydrat. Die Darstellung der Dibromhydrate der hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe geschieht durch Auflösen des betreffenden Kohlenwasserstoffs in dem 6-fachen Gewicht von bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigter Essigsäure und längeres Stehenlassen.

Farblose, nicht unzersetzt destillierende Flüssigkeiten, die sich sehr bald unter Abgabe von Bromwasserstoff verändern und braunrote Färbung annehmen.

Die Analyse des destillierten Produktes gab zu niedrige Werte für Brom, was in dem nicht unbeträchtlichen Verluste an Bromwasserstoff während der Destillation seine Begründung findet; das nicht destillierte Produkt hingegen gab befriedigende Werte; sämtliche Brombestimmungen wurden infolgedessen am nicht destillierten Produkt vorgenommen. Sdp. 59—63° unter 20 mm.

C₆H₁₂Br₂. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.71.

Methyl-3-hexadien-2.4, CH₃.CH:C(CH₃).CH:CH.CH₃.

Dieser Kohlenwasserstoff wird direkt aus dem Methyl-3-hexenol-2.4 durch Abspaltung eines Moleküls Wasser mittels Kaliumbisulfats erhalten.

In ein Rundkölbchen von ca. 50 ccm Inhalt, das mit einem langen absteigenden Kondensationsrohre von schwachem Durchmesser versehen ist und durch eine andere Röhre mit einem Kohlensäure-Apparat in Verbindung steht, werden 30 g trocknes, fein pulverisiertes Kaliumbisulfat gebracht und dann tropfenweise 10 g des Alkohols hinzugefügt, so daß das ganze Bisulfat gleichmäßig damit getränkt wird.

Man erhitzt im Ölbad und leitet einen mäßigen Kohlensäurestrom durch den Apparat, der den sich bildenden Kohlenwasserstoff im Momente seiner Entstehung mit fortreißt und so dem durch einen längeren Kontakt mit dem Bisulfat eintretenden Verharzen entzieht.

Die Deshydratation bzw. die Destillation, die bei 125° beginnt, ist maximal bei 130—145°, bis 160° destilliert hierauf nur wenig; die Destillation wird wiederum lebhafter zwischen 160—170°; man bricht die Operation ab, sobald die Temperatur des Ölbad es auf 180° angestiegen ist¹⁾. Aus der bei der Fraktionierung erhaltenen Hauptfraktion (105—115°) erhält man nach mehreren Rektifikationen mit Aufsatz, wovon zwei über Natrium, das reine Carbür, Sdp. 107—108°. Die Ausbeute betrug 50 %.

Die höher siedende Fraktion (140—180°) wird von neuem mit Bisulfat behandelt.

0.2549 g Sbst.: 0.8183 g CO₂, 0.2907 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.55, » 12.67.

Molekulargewichtsbestimmung nach Victor Meyer: Sbst.: 0.1072 g, Volumen der verdrängten Luft: 26.9 ccm, Temperatur: 21.1°, korr. Barometerstand: 754.3 mm.

C₇H₁₂. Ber. D 3.32. Gef. D 3.26.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7753$, $d_{15}^4 = 0.7625$, $n_D^{15} = 1.46146$.

$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 34.57$. Ber. 33.53.

Tetrabromid.

C₇H₁₂Br₄. Ber. Br 76.92. Gef. Br 75.98.

Dibromhydrat: Sdp. 95—98° unter 19 mm Druck.

C₇H₁₄Br₂. Ber. Br 62.01. Gef. Br 62.14.

Methyl-3-heptadien-2,4, CH₃.CH:C(CH₃).CH:CH.CH₂.CH₃.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls durch Deshydratation des Alkohols mittels Bisulfat erhalten.

Verwendet wurden hierbei — man arbeitete nicht im Kohlensäurestrom — noch kleinere Rundkolben als beim vorausgegangenen Carbür (von ca. 30 ccm

¹⁾ Diese Temperaturen sind natürlich von den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe bzw. der Alkohole abhängig, sie steigen an mit den Siedepunkten dieser; so liegt z. B. das Destillationsmaximum für das Dimethyl-3,7-octadien-2,4 bei 190—210°, und läßt man hier die Temperatur auf 220° ansteigen.

Inhalt) mit sehr kurzem Hals und unmittelbar beim Antritt umgebogener Kondensationsröhre, Einzelheiten von sehr großer Bedeutung, wenn man keinen Gasstrom hat, der die Destillation des gebildeten Kohlenwasserstoffs unterstützt. Aus gleichen Gründen mußte mit noch geringeren Mengen Alkohol operiert werden, man verwendete jedesmal nur 5 g von diesem¹⁾.

Siedepunkt des Methyl-3-heptadiens-2.4 nach wiederholten Rektifikationen 132—135°.

0.2379 g Sbst.: 0.7629 g CO₂, 0.2774 g H₂O.

C₈H₁₄. Ber. C 87.27, H 12.73.

Gef. » 87.45, » 12.95.

Sbst.: 0.8510 g, Benzol: 34.5213 g, Gefrierpunktserniedrigung: 1.11°.

C₈H₁₄. Ber. Mol.-Gew. 110. Gef. Mol.-Gew. 108.8.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7783$, $d_{14.7}^4 = 0.7667$, $n_D^{14.7} = 1.46493$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39.65. \text{ Ber. } 38.14.$$

Tetrabromid.

C₈H₁₄Br₄. Ber. Br 74.41. Gef. Br 73.01.

Dibromhydrat: Sdp. 109—110° unter 16 mm Druck.

C₈H₁₆Br₂. Ber. Br 58.82. Gef. Br 58.97.

Dimethyl-3.5-hexadien-2.4, CH₃.CH:C(CH₃).CH:C(CH₃).CH₃.

Man gelangte zu diesem Kohlenwasserstoff, indem man zuerst das Dimethyl-2.4-hexenol-2.4 in seinen Chlorwasserstoffester verwandelte und diesen wie beim Methylpentenol mit Chinolin behandelte.

Das Verfahren wurde ein wenig modifiziert: so fand ich es vorteilhaft, den Chlorwasserstoffester gleichzeitig mit dem Chinolin in den Reaktionskolben zu bringen und erst dann mit dem Erhitzen zu beginnen. Die Reaktion verläuft hierbei regelmäßig, ohne zu heftig zu werden. Mit Rücksicht auf den wesentlich höheren Siedepunkt fand hier ein weniger hoher Destillieraufsatz Verwendung.

Ausbeute an fast reinem Reaktionsprodukt 60%. Das Dimethylhexadien siedet bei 114—115°.

0.1912 g Sbst.: 0.6128 g CO₂, 0.2253 g H₂O.

C₈H₁₄. Ber. C 87.27, H 12.73.

Gef. » 87.40, » 13.09.

Molekulargewichtsbestimmung nach Victor Meyer: Sbst.: 0.0972 g, Volumenverdrängung der Luft: 21 cem, Temperatur: 14.5°, korr. Barometerstand: 750 mm.

C₈H₁₄. Ber. D 3.80. Gef. D 3.91.

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff, wie die folgenden, die man mittels Kaliumbisulfat darstellte, wurden als erste erhalten; selbstverständlich wird man in allen Fällen, wo man dieses Deshydratationsagens anwenden will, dem für das Methylhexadien besprochenen Verfahren den Vorzug geben und im Kohlensäurestrom arbeiten.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7714$, $d_{16.5}^4 = 0.7635$, $n_D^{16.5} = 1.45457$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39.05. \quad \text{Ber. 38.17.}$$

Dibromhydrat: Sdp. 99—103° unter 16 mm Druck.

$C_8H_{16}Br_2$. Ber. Br 58.82. Gef. Br 58.96.

Dimethyl-3.6-heptadien-2.4,
 $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

In der Absicht, das Bromid des Dimethylheptenols nach dem Norrisschen Verfahren, d. i. durch Erhitzen des Alkohols mit der wäßrigen Lösung von konstantem Siedepunkte von Bromwasserstoff darzustellen, gelangte ich nicht zu diesem, wohl aber erhielt ich das durch Spuren des Bromderivats verunreinigte Dimethyl-3.6-heptadien-2.4.

Das Bromid des Alkohols zeigt sich also ganz unbeständig; es zersetzte sich fast vollständig schon während seiner Bildung.

Um diese Zersetzung des Bromids zu unterstützen und sie so vollständig als möglich zu machen, benutzte ich hier einen etwas höheren Destillationsaufsatz als den bei der Darstellung der Chloride verwendeten; ferner erhitzte ich zuerst mit kleiner Flamme während etwa einer $\frac{1}{2}$ Stunde, ohne überdestillieren zu lassen, mich des Aufsatzes wie eines Rückflußkühlers bedienend, dann erst ließ ich die Temperatur ansteigen und regelte die Destillation in einem mäßigen Tempo. Trotz Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln läßt es sich nicht vermeiden, daß der Kohlenwasserstoff durch Spuren des Bromderivats leicht verunreinigt ist. Um diese zu eliminieren, habe ich den Kohlenwasserstoff während einiger Stunden über trockenem und fein gepulvertem Kaliumhydrat erhitzt, worauf ich ihn mit Aufsatz rektifizierte. Ausbeute an Kohlenwasserstoff 60%. Sdp. 144—146°.

0.2044 g Sbst.: 0.6539 g CO_2 , 0.2427 g H_2O .

C_9H_{16} . Ber. C 87.10, H 12.90.

Gef. » 87.24, » 13.19.

Sbst.: 1.0343 g; Benzol: 40.8010 g; Gefrierpunktserniedrigung: 1.01°.

C_9H_{16} . Mol.-Gew. Ber. 124. Gef. 122.9.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7853$, $d_{14}^4 = 0.7752$, $n_D^{14} = 1.46335$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44.09. \quad \text{Ber. 42.74.}$$

So einfach oben beschriebene Darstellungsweise an sich auch ist, so erfordert sie doch eine gewisse Übung, ohne die das erhaltene Produkt oft eine schon nicht mehr unbedeutende Verunreinigung durch Bromderivate aufweist, deren vollständige Ausscheidung gewisse Schwierigkeiten bietet und namentlich große Verluste an Kohlenwasserstoff zur Folge hat, die dann die Vorteile dieser Methode illusorisch machen.

Bei der Esterifikation meiner Alkohole erhielt ich zuweilen einen Vorlauf, der beim Ester des Dimethylheptenols bedeutender als bei

den anderen war und es mir gestattete, ihn als den durch Deshydratation des Alkohols gebildeten Kohlenwasserstoff zu identifizieren; es handelt sich bei den anderen zweifelsohne auch um die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Ich versuchte also, ob es nicht möglich wäre, durch längeres und intensiveres Erhitzen (40 Stunden auf 160—165°) bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses an Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Esterbildung zu verhindern, oder doch wenigstens bedeutend zurückzudrängen, und die Kohlenwasserstoff-Produktion zur Hauptreaktion zu machen. Das Reaktionsprodukt des so behandelten Alkohols gibt bei der Fraktionierung $\frac{3}{4}$ von seinem Gewicht an Rohausbeute an Kohlenwasserstoff, der freilich, stark verunreinigt, einer Reihe von sukzessiven Destillationen unterzogen werden mußte, was eine sehr beträchtliche Einbuße an Kohlenwasserstoff nach sich zog und die Endausbeute 31% nicht überschreiten ließ.

Siedepunkt und Analyse stimmen absolut mit dem nach voriger Methode dargestellten Carbür überein, ebenso zeigt es genau den gleichen Brechungsindex.

Endlich hatte ich das Dimethyl-3.6-heptadien-2.4 schon früher nach der Bisulfat-Methode (ohne Kohlensäurestrom) mit einer Ausbeute von 27% Reinprodukt dargestellt.

Dibromhydrat: Sdp. 129—130 unter 20 mm.

$C_9H_{18}Br_2$. Ber. Br 55.94. Gef. Br 55.88.

Dimethyl-3.7-octadien-2.4,

$CH_3.CH : C(CH_3).CH : CH.CH_2.CH(CH_3).CH_3$.

Erhalten nach der Bisulfat-Methode, Verfahren wie beim Methylheptadien. Ausbeute 31%. Sdp. 164—167°.

0.1687 g Sbst.: 0.5367 g CO_2 , 0.1987 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.76 » 13.08.

Sbst.: 1.1983 g; Benzol: 39.9859 g; Gefrierpunktserniedrigung: 1.03°.

$C_{10}H_{18}$. Mol.-Gew. Ber. 138. Gef. 142.5.

Molekularrefraktion: $d_0 = 0.7939$, $d_{14.5}^4 = 0.7832$, $n_D^{14.5} = 1.46650$.

$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 48.84$. Ber. 47.34.

Dibromhydrat: Sdp. 136—139° unter 18 mm.

$C_{10}H_{20}Br_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.20.

Lyon, Chemisches Institut der Universität.