

# 560. Th. von Fellenberg: Zur Kenntniss der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd und Phoron.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Nach Grignard<sup>1)</sup> reagiren  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone mit Magnesiumhalogenalkyl unter Bildung von zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, da der sich zunächst bildende tertiäre Alkohol so unbeständig sein soll, dass er sich nicht isoliren lässt.

Einer Anregung von Hrn. Professor C. Harries folgend nahm ich die Grignard'schen Versuche wieder auf, in der besonderen Absicht, festzustellen, ob nicht doch die Zwischenproducte dieser Reaction sich gewinnen liessen. Dabei hat sich dann in der That herausgestellt, dass bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Mesityloxyd und Phoron, wenn man nur vorsichtig die Reaktionsmasse zersetzt, zunächst ungesättigte tertiäre Alkohole entstehen, welche sich im Vacuum unzersetzt destilliren lassen<sup>2)</sup>.

Darauf hinzuweisen ist noch, dass die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone der Fettreihe viel träger mit Magnesiumhalogenalkyl zu reagiren scheinen, wie die von Klages<sup>3)</sup> untersuchten aromatischen Ketone.

## 2.4-Dimethyl-penten-(3)-ol-(2).

Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Mesityloxyd verläuft in der gewöhnlichen Weise<sup>4)</sup>; wenn dieselbe beendet ist, wird die Reaktionsmasse unter Kühlung mit Wasser und hierauf bis zur vollständigen Lösung mit verdünnter Essigsäure versetzt. Die sich nun abscheidende ätherische Lösung, die den tertiären Alkohol enthält, wird von der wässrigen Schicht getrennt, gewaschen, getrocknet und der Aether langsam abdestillirt. Der Rückstand wird unter 14 mm Druck destillirt. Nach mehrmaligem Fractioniren erhält man schliesslich aus 50 g Mesityloxyd, 12.2 g Magnesium und 72.4 g Methyljodid 17 g des Alkohols, der bei 46° übergeht.

$C_7H_{14}O$ . Ber. C 73.59, H 12.38.

Gef. » 73.15, » 11.96.

Die Dichte bei 22.5°  $d_{22.5}^{25} = 0.8397$ .

Der Brechungsindex  $n_{D22.5}^{25} = 1.44009$ .

Die Molekularrefraction. Ber. M.-R. 35.813. Gef. M.-R. 35.815.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1324 [1900].

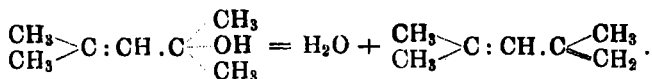
<sup>2)</sup> Vergl. auch C. v. d. Heide, diese Berichte 37, 2103 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2649 [1902].

<sup>4)</sup> Vergl. Zelinsky, diese Berichte 34, 2879 [1901].

Das Dimethylpentenol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, am besten über Natrium, spaltet es Wasser ab und geht in das von Grignard dargestellte, unter 750 mm Druck bei 92–93° siedende 2.4-Dimethylpentadien-(2.4) über.



Wird der Alkohol mit einem Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Eisessig unter Kühlung versetzt, darauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, auf Eis geschüttelt, gewaschen, mit Soda zur Entfernung der letzten Säure geschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vacuum destillirt, so erhält man das Dimere des Dimethylpentadiens ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ )<sub>2</sub>, vom Sdp. 98–100° unter 12 mm Druck, welches auch von Grignard auf anderem Wege dargestellt wurde<sup>1)</sup>.

Der Vorlauf von dem tertiären Alkohol bestand zum Theil aus unverändertem Mesityloxyd, zum Theil aus Dimethylpentadien.

#### 2.4.6-Trimethyl-heptadien-(2.5)-ol-(4).

Bei der Einwirkung des Magnesiummethyljodids auf Phoron wurde die Grignard'sche Vorschrift innegehalten. Die ätherische Lösung wurde nachher mit Natriumbicarbonat geschüttelt und nach dem Abdunsten des Aethers der zurückbleibende Syrup mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Product wurde nun unter 0.25 mm Druck destillirt und drei Fractionen aufgefangen, 1. unter 40°, 2. 40–60°, 3. über 60°.

Die 2. Fraction war zum Theil fest. Sie wurde abgekühlt und die ausgeschiedenen weissen Nadeln abgepresst und nochmals destillirt, wobei sie unter 0.25 mm Druck bei 43–46° übergingen.

Die Ausbeute betrug etwa 2.5 pCt.

Die Analyse, die erst am folgenden Tag vorgenommen wurde, zeigte einen zu niederen Kohlenstoffgehalt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 77.83, H 11.79.

Gef. » 75.51, » 11.74.

Der Alkohol bildet schöne, weisse Nadelchen von 2–3 mm Länge, welche von organischen Lösungsmitteln leicht, von Wasser nicht aufgenommen werden; in festem Zustand ist er geruchlos, geschmolzen riecht er intensiv nach Campher.

<sup>1)</sup> Ann. de Chimie et de Physique 24, 478.

Der Schmelzpunkt liegt bei 57.5° (unmittelbar nach der Herstellung bestimmt).

Wie es sich herausstellte, absorbirt der Alkohol heftig Sauerstoff; deshalb wurde bei der Analyse zu wenig Kohlenstoff gefunden. Nach einer Woche hatten sich die weissen Nadeln vollständig verflüchtigt, und als das Präparat weitere acht Tage im Exsiccator aufbewahrt wurde, zeigte eine Analyse, dass der Alkohol nahezu zwei Atome Sauerstoff aufgenommen hatte und in einen Körper  $C_{10}H_{18}O_3$  übergegangen war.

$C_{10}H_{18}O_3$ . Ber. C 64.40, H 9.76.  
Gef. » 64.94, » 9.55.

Das Oxydationsproduct wurde nun noch 24 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre aufbewahrt und wieder analysirt, wodurch genauere Zahlen erhalten wurden.

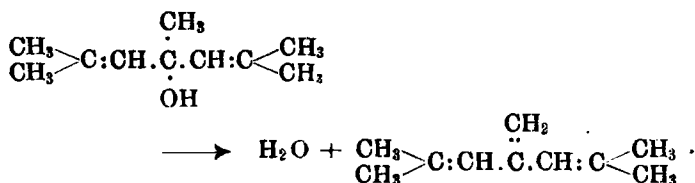
C 64.35, H 9.32.

Der Körper ist eine syrupdicke, schwach weissgelbe, intensiv nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit.

Ueber die Structur dieses Oxydationsproductes kann nichts Bestimmtes gesagt werden, da zu wenig Material vorhanden war, um Untersuchungen damit anzustellen.

### Trimethyl-heptatriën.

Der Vorlauf bei der Destillation des Trimethylheptadiënols, sowie der nach Abpressen der Krystalle flüssig gebliebene Antheil der mittleren Fraction wurde unter 14 mm Druck mehrmals über Natrium destillirt und ging schliesslich bei 55—57° über als farblose Flüssigkeit von angenehmem, nicht sehr starkem Geruch, bestehend aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , der sich unter Wasserabspaltung aus dem oben besprochenen Alkohol bildet.



Die Ausbeute nach der ersten Destillation betrug ca. 30 pCt. Da der Körper hartnäckig Sauerstoff zurückhielt, wurde er mehrmals über Natrium destillirt, hierbei verharzte jedoch ein grosser Theil.

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.13, H 11.87.  
Gef. » 86.88, » 12.10.

Bei einem früher angestellten Versuche war das Reactionsproduct von Magnesiummethyljodid auf Phoron nicht unter 0.25, sondern gleich unter 14 mm Druck destillirt worden. Hier konnte garkein Alkohol, sondern nur der Kohlenwasserstoff erhalten werden.

### 561. F. Kehrman: Ueber Fluorescenz.

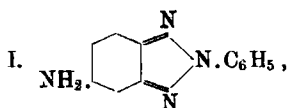
(Eingegangen am 1. October 1904.)

Die Mittheilungen von Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger<sup>1)</sup> veranlassen mich, heute auf einige im Jahre 1900 gemachte und veröffentlichte Beobachtungen hinzuweisen. Dieselben sind sowohl der Société de physique et d'histoire naturelle in Genf, als auch der dortigen chemischen Gesellschaft mitgetheilt worden. Auszüge finden sich in den Archives des sciences physiques et naturelles de Genève 1900, S. 84 und 291, sowie in der Chemiker-Zeitung.

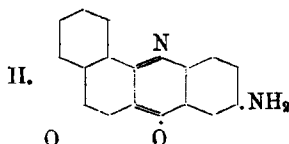
Der Einfachheit wegen möge hier die Uebersetzung des französischen Textes der Referate folgen:

#### I. Société de physique et d'histoire naturelle.

»Kehrman hat in Gemeinschaft mit Flürscheim beobachtet, dass die beiden folgenden Farbstoffe:



Amino-phenyl-phentriazol



Amino-pheno-naphtoxazon

fluorescirende Lösungen geben, und dass die Wellenlänge des Fluorescenz-Lichtes von dem Molekular-Brechungsvermögen  $m \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2d}$  des Lösungsmittels in der Art abhängt, dass sie sich in dem Maasse verkleinert, als sich Letzteres vergrößert. So ergibt die folgende Zusammenstellung:

Substanz I.

Lösungsmittel	Fluorescenz-Farbe	Mol.-Brechungsvermögen
Wasser	grün	3.69
Alkohol	blaugrün	12.71
Aceton	blau	16.05
Aether	blauviolett	22.31
Benzol	violett	25.93

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2494 [1903]; 37, 2612 [1904].