

247. Jean Reif: Ueber die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf Crotonaldehyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. April 1906.)

Ich habe mir vorgenommen, das von Hrn. Grignard¹⁾ angefangene Studium über die Einwirkungen der magnesiumorganischen Verbindungen auf Crotonaldehyd durch weitere Untersuchungen zu vervollständigen.

Hexen-2-ol-4, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Zu 1 Mol.-Gew. Aethylmagnesiumbromid, das in 250 g absolutem Aether gelöst ist, lässt man mittels eines Tropftrichters 70 g mit dem gleichen Volumen absolutem Aether verdünnten Crotonaldehyd hinzufiessen. Das Reactionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen und danu mit Eis und verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis es schwach sauer reagirt. Die ätherische Schicht wird hernach im Scheidetrichter abgehoben, mit Natriumbicarbonat gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand unter verminderterem Druck destillirt. Bei 120 mm Druck siedet er zwischen 85—87° unter gewöhnlichem Druck bei 133—134°. Das Hexen-2-ol-4 ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem, ein wenig stechendem Geruch. Ausbeute 65 g.

0,2066 g Sbst.: 0,5450 g CO_2 , 0,2288 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 71.94, » 12.30.

Sein Essigsäureester wird durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—150° während 5—6 Stunden gewonnen.

Farblose, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 153—155°.

0,2226 g Sbst.: 0,5492 g CO_2 , 0,2020 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 67.60, H 9.90.

Gef. » 67.28, » 10.08.

In einen Kolben giebt man 30 g des Alkohols, welcher in einer Mischung von Eis und Kochsalz auf einige Grade unter Null erhalten wird, und fügt unter fortwährendem Schütteln nach und nach 65 g Phosphorpentachlorid hinzu. Das erhaltene Reactionsproduct wird 10—12 Stunden stehen gelassen, hernach langsam und unter heftigem Umschütteln in kaltes Wasser gegossen. Die obere Oelschicht wird im Scheidetrichter getrennt, mit Wasser und Natriumbicarbonat be-

¹⁾ Thèse de Doctorat, Lyon 1901. Ann. Chim. Phys. **24**, 433 [1901].

handelt und unter verminderterem Druck destillirt. Unter 110 mm Druck siedet das so gewonnene Chlor-4-hexen-2 bei 65—70°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck destillirt es bei 122—123° nicht unzersetzt.

0.1930 g Sbst.: 0.2300 g AgCl.

$C_6H_{11}Cl$. Ber. Cl 29.95. Gef. Cl 29.48.

Methoxy-4-hexen-2 wurde erhalten, indem 30 g des Chlorlderivats mit 20 g Aetzkali in methylalkoholischer Lösung in einem Autoclaven auf eine Temperatur von 120° während 12 Stdn. erhitzt wurden. Der Inhalt wurde nach dem Oeffnen des Autoclaven in eine Porzellschale auf Wasser gegossen und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird hernach nochmals mit mittels verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser und zuletzt mit Natriumcarbonat behandelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Ich erhielt einen Körper, welcher bei 110—113° siedet und der Formel $C_7H_{14}O$ entspricht. Als ich bei diesen ersten Versuchen darauf ausging, den zu Grunde liegenden Koblenwasserstoff herzustellen, habe ich den Methyläther des Hexenols erhalten. Es ist das eine farblose, bewegliche, nicht gerade angenehm riechende Flüssigkeit.

0.2160 g Sbst.: 0.5845 g CO_2 , 0.2450 g H_2O .

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.80, » 12.66.

Hepten-2-ol-4, $C_3H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$.

Auf 1 Mol.-Gew. Propylmagnesiumbromid in 250 g absolutem Aether lässt man 1 Mol.-Gew. Crotonaldehyd tropfenweise einwirken und verfährt im übrigen genau wie beim Hexenol angeführt. Unter 120 mm Druck siedet das Product bei 104—105°, unter gewöhnlichem Druck bei 152—154°.

0.1932 g Sbst.: 0.5188 g CO_2 , 0.2146 g H_2O .

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.22, » 12.34.

Sein Essigsäureester zeigt den Siedepunkt 168—170°.

0.2578 g Sbst.: 0.6525 g CO_2 , 0.2430 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 10.25.

Gef. » 69.02, » 10.47.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Besançon, Frankreich. Chemisches Laboratorium des Hrn. Prof. Grignard.