

321. Th. v. Fellenberg: Zur Kenntniß der Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf Mesityloxyd und Phoron.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über zwei ungesättigte, tertiäre Carbinole, die durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd und Phoron dargestellt wurden, sowie über die daraus durch Wasserabspaltung erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Es wurde nun versucht, entsprechende Körper darzustellen durch Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf dieselben Ketone. Dabei entstanden denn auch in guter Ausbeute die ziemlich unbeständigen tertiären Alkohole, die sich durch einfache Destillation unter gewöhnlichem Druck zu Kohlenwasserstoffen anhydrisieren.

2-Methyl-4-benzyl-penten-(2)-ol-(4).

Nach Grignard's Vorschrift²⁾ wurden 25 g Mesityloxyd mit der entsprechenden Menge Benzylmagnesiumchlorid in Reaction gebracht, das entstandene Product bei gleichzeitiger starker Aussenkühlung vorsichtig mit Eiswasser zersetzt und die zur Lösung des basischen Magnesiumchlorids nothwendige Menge verdünnter Essigsäure zugefügt.

Da der entstandene tertiäre Alkohol schon bei der Destillation unter 12 mm Druck Wasser abspaltet und ein stärkeres Vacuum nicht zur Verfügung stand, wurde er der Dampfdestillation unterworfen, indem ungefähr die Hälfte in drei Fractionen übergetrieben wurde: I. 6.7 g; II. 12.5 g; III. 5.2 g.

Die mittlere Fraction gab folgende Analysenzahlen:

0.1251 g Sbst.: 0.3789 g CO₂, 0.1033 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.04, H 9.54.

Gef. » 82.60, » 9.24.

Das Methylbenzylpentenol bildet ein hellgelbes, in dünnen Schichten farbloses, etwas dickflüssiges Oel von angenehmem Aroma. Es wird beim Abkühlen auf —17° nicht fest. Mit Wasserdampf ist es ziemlich schwer flüchtig.

Im Destillationskolben blieb ein dicker, gelber Syrup zurück, der vielleicht theilweise aus einem Polymerisationsproduct bestand; er wurde vernachlässigt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3578 [1904].

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [7] 24, 433 [1901].

2-Methyl-4-benzyl-pentadien-(2.4).

Der Körper bildet sich bei der Destillation von Methylbenzylpentenol unter gewöhnlichem Druck:



Die Hauptreaction geht bei 140° vor sich. Nach mehrmaliger Fractionirung wird ein reines Product erhalten.

0.1501 g Sbst.: 0.4990 g CO_2 , 0.1237 g H_2O .
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$. Ber. C 90.64, H 9.37.
 Gef. *, 90.67, *, 9.22.

Das Methylbenzylpentadien ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. $234 - 236^\circ$ unter 730 mm Druck; der Geruch erinnert an Dimethylpentadien.

2.6-Dimethyl-4-benzyl-heptadien-(2.5)-ol-(4).

Das Carbinol wurde durch Einwirkung von Phoron auf Magnesiumbenzylchlorid wie oben erhalten und ebenfalls durch Dampfdestillation gereinigt.

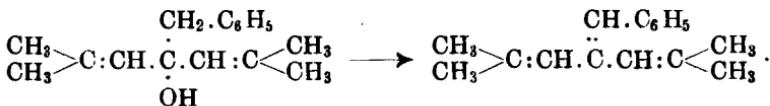
0.1707 g Sbst.: 0.4023 g CO_2 , 0.1086 g H_2O .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 83.22, H 9.63.
 Gef. *, 83.95, *, 9.30.

Das dickflüssige, schwach gelb gefärbte, angenetm aromatisch riechende Oel kann durch Abkühlen auf -17° nicht zum Erstarren gebracht werden. Es ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig; während dreier Stunden konnten nur 13.6 g übergetrieben werden (ca. 40 pCt. des vorhandenen Oeles).

Bei der Destillation unter 12 mm Druck spaltet es Wasser ab.

2.6-Dimethyl-4-benzyliden-heptadien-(2.5).

Der Kohlenwasserstoff wird gebildet durch Erhitzen von Dimethylbenzylheptadienol:



Die ersten Anfänge der Wasserabspaltung wurden bei 60° beobachtet. Bei 140° findet plötzlich unter lebhaftem Spratzen eine stark exotherme Reaction statt, das eingetauchte Thermometer steigt trotz sofortiger Entfernung der Flamme rasch auf 175° ; bei dieser Temperatur geht die Wasserabspaltung beinahe vollständig zu Ende.

Die Reinigung des Körpers geschieht durch fractionirte Destillation.

Das Dimethylbenzylidenheptadien ist eine beinahe farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 277—278° unter 724 mm Druck.

Genf, Universitätslaboratorium.

322. Alfred Stock und Carl Nielsen: Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Das im Folgenden beschriebene Thermometer gestattet, Temperaturen von —183° bis —200° schnell und genau zu messen; es eignet sich also für das Temperaturgebiet, welches beim Arbeiten mit flüssiger Luft in Betracht kommt.

Das Princip des Instrumentes besteht darin, dass die Tension bestimmt wird, welche eine kleine Menge flüssiger Sauerstoff bei der zu messenden Temperatur besitzt.

Das Thermometergefäß wird durch den unteren zugeschmolzenen Theil des 65 cm langen, aussen 3 mm weiten, dünnwandigen Glasrohres A (siehe die Figur) gebildet. Hier condensirt sich der Sauerstoff, dessen Druck gemessen wird.

Das Rohr A steht durch die Glasfeder B, die ihm Beweglichkeit verleiht, mit dem Sauerstoffbehälter D von etwa 25 ccm Inhalt in Verbindung. Bei C ist das Glasrohr capillar verengt; dadurch wird die Stosswirkung des beim Erwärmen des Instrumentes in A plötzlich aufsiedenden Sauerstoffes auf das Quecksilber im Manometerrohr abgeschwächt. An D befindet sich das seitliche Rohr E, welches bei der Herrichtung des Apparates zum Einfüllen des Sauerstoffes dient und dann abgeschmolzen wird. Nach unten setzt sich D in das 85 cm lange, 3 mm im Lichten weite Manometerrohr F fort, welches in das Quecksilber des U-förmigen Rohres G eintaucht. Die Gestalt des Rohres G ist aus der Zeichnung ersichtlich; seine lichte Weite beträgt 20 mm. Die Oeffnung H ist durch etwas Watte verschlossen; der freie Schenkel endet in dem

