

**300. W. Krestinsky: Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen (I. Mitteilung).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts Petrograd.]

(Eingegangen am 19. Juni 1922.)

In der Praxis der organischen Synthesen mit Hilfe von magnesium-organischen Verbindungen haben halogenierte Olefine vom Typus des Vinylbromids,  $\text{CH}_2:\text{CH.Br}$ , in welchen das Halogen an dem gleichen Kohlenstoffatom haftet, von dem auch die Doppelbindung ausgeht, bisher fast gar keine Verwendung gefunden.

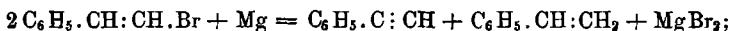
Der Grund hierfür ist wohl in der vielfach verbreiteten Ansicht zu finden, daß Alkenylhaloide solcher Art überhaupt nicht oder doch nicht in normaler Weise mit Magnesium reagieren. Denn schon in den zu seiner Dissertation gehörenden Thesen hatte Grignard die Vermutung ausgesprochen, daß die räumliche Nähe von Doppelbindung und Halogen selbst bei den Allylhaloiden,  $\text{CH}_2:\text{CH.CH}_2\text{Hlg}$ , das Hindernis für eine leichte Darstellbarkeit der betreffenden Magnesium-derivate sei, während bei einem weiteren Abstand zwischen Doppelbindung und Halogen sich wieder ein normaler Verlauf der Reaktion erwarten lasse. Wir haben nun zwar in der Zwischenzeit gelernt, daß diese Annahme bezüglich der Allylhaloide als hinfällig zu betrachten ist; in bezug auf die Vinylhaloide und ihre Derivate schien die Grignardsche Auffassung bisher jedoch noch immer zutreffend zu sein.

Der Zweck der von uns in Angriff genommenen Versuche, über deren erste Resultate wir im Folgenden berichten, war nun, die Lücke auszufüllen, die im Kreis der organischen Synthesen bisher noch aus dem Grunde bestand, weil zwar gesättigte Alkylmagnesiumverbindungen in großer Anzahl und auch einige Halogenmagnesiumverbindungen der Acetylen-Reihe (Jozitsch) bekannt sind, die eine mittlere Stellung zwischen beiden einnehmenden, entsprechenden Abkömmlinge der Äthylen-Reihe bislang aber praktisch noch fehlten. Die möglichst vollkommene Ausfüllung dieser Lücke schien nun besonders aus dem Grunde erwünscht, weil sich damit eine neue Möglichkeit zur Synthese vieler ungesättigter Verbindungen ergeben würde, so z. B. ein direkter Aufbau von Linalool aus Methyl-heptenon, Vinylbromid und Magnesium.

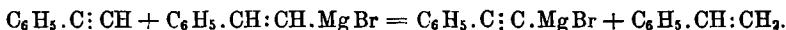
In der Fachliteratur sind meines Wissens bisher nur zwei Arbeiten erschienen, bei welchen Verbindungen der uns hier interessierenden Art Verwendung gefunden haben: eine Abhandlung von Tiiffneau<sup>1)</sup> und ein Patent von Austerweil<sup>2)</sup>, Welch letzteres die Gewinnung von Erythren und dessen Homologen zum Gegenstand hat.

<sup>1)</sup> C. r. 135, 1346—1348 [1902]. <sup>2)</sup> D. R. P. 245180 (C. 1912, I 1267).

Tiffeneau ließ Magnesium auf  $\omega$ -Brom-styrol und  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -brom-styrol einwirken. In ersterem Fall beobachtete er: 1. die Bildung des normalen Mg-Derivats von der Zusammensetzung  $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot MgBr$  (Styryl-magnesiumbromid); 2. die Entstehung von  $\alpha,\delta$ -Diphenyl- $\alpha,\gamma$ -butadien,  $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C_6H_5$ , unter Abspaltung von 2 Bromatomen; 3. die Abspaltung von HBr unter Bildung von Phenyl-acetylen und Styrol nach der Gleichung:



4. die Entstehung von [Phenyl-acetylenyl]-magnesiumbromid,  $C_6H_5\cdot C:CH\cdot MgBr$ , als Produkt der Reaktion zwischen zunächst entstandenem Phenyl-acetylen (nach Jozitsch) und der oben formulierten magnesium-organischen Verbindung; hierbei gelangt wiederum Styrol zur Abscheidung:



Das Vorhandensein von [Phenyl-acetylenyl]- und Styryl-magnesiumbromid wurde dadurch nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von  $CO_2$  sich Phenyl-acetylen-carbonsäure,  $C_6H_5\cdot C:CH\cdot COOH$ , und Zimtsäure,  $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH$ , bildeten.

In dem zweiten der von Tiffeneau untersuchten Beispiele wurden beobachtet: 1. als Produkt einer normal verlaufenen Einwirkung von Magnesium auf  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -brom-styrol das Derivat  $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot MgBr$  ([ $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -propenyl]-magnesiumbromid); 2. als Resultat der Bromabspaltung aus 2 Mol. des Alkenylbromids das  $\beta,\epsilon$ -Diphenyl- $\beta,\delta$ -hexadien,  $CH_3\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2$ ; 3. Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_9H_8$  und — als deren Reduktionsprodukte —  $C_9H_{10}$ . Unter den ersteren war weder Phenyl-cyclo-propen, noch ein substituiertes Phenyl-acetylen nachzuweisen; die Einwirkung von  $CO_2$  führte zu zwei stereoisomeren  $\beta$ -Methyl-zimtsäuren.

Das Austerweilsche Patent besteht darin, daß man Vinyl-alkylhaloide für sich oder im Gemisch mit anderen Vinylhaloiden in Gegenwart von Äther der Einwirkung von Magnesium unterwirft. Die Umsetzung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur glatt. Die aus Vinylbromid entstehende Mg-Verbindung liefert mit  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -propylen hauptsächlich Isopren:  $CH_2:CH\cdot MgBr + Cl\cdot C(CH_3):CH_2 \rightarrow CH_2:CH\cdot C(CH_3):CH_2$ , daneben in geringeren Mengen Divinyl,  $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$ , und  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\gamma$ -butadien,  $CH_2:C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):CH_2$ . Im Folgenden wird auf diese Reaktion noch näher einzugehen sein.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Einwirkung von Magnesium auf Isocrotylbromid.

Zu meinen eigenen Versuchen verwendete ich zunächst das  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propenylbromid ( $\beta,\beta$ -Dimethyl-vinylbromid, »Isocrotylbromid«),  $(CH_3)_2C:CH\cdot Br$ , weil es gut zugänglich, nur wenig flüchtig und recht beständig ist.

Es wurde nach Ipatiew aus Isobutylein<sup>1)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$ , dargestellt; letzteres wurde in Brom eingeleitet und das Produkt im Vakuum fraktioniert: Das innerhalb von 2° übergehende Dibromid wurde dann mit alkoholischem Kali behandelt, das Einwirkungsprodukt mit Dampf destilliert und wiederum sorgfältig fraktioniert. Zur weiteren Verwendung gelangte als »Isocrotylbromid« die Fraktion vom Sdp. 89—91°.

Schon bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, daß mit trocknem Äther verdünntes Isocrotylbromid mit Magnesium unter den gewöhnlichen Bedingungen gar nicht und auch beim Anwärmern oder Zufügen von etwas Jod nur träge und unvollständig reagiert. Dagegen ändert sich das Bild wesentlich, sobald man das Metall nach Baeyer zuvor mit Jod aktiviert, dann noch warm mit trocknem Äther überschichtet und nunmehr das mit Äther verdünnte Isocrotylbromid hinzufügt. Die Reaktion beginnt dann meist sofort von selbst, sonst nach schwachem Anwärmern, und verläuft hiernach so lebhaft weiter, daß zeitweiliges Kühlen erforderlich werden kann.

Der Ablauf des Prozesses wurde leider durch einige Komplikationen gestört, die sich nicht voraussehen ließen. Am günstigsten erwies es sich noch, den Kolben, sobald die Umsetzung begonnen hatte, in ein Wasserbad von Zimmertemperatur (18—20°) einzustellen, um zu verhindern, daß sich das Gemisch allzu stark erwärmt. Denn falls die Temperatur merklich steigt, beginnt eine intensive Gasentwicklung und wird anscheinend der magnesium-organische Komplex zum Teil zerstört; wenn man andererseits zu stark abkühlt, so kommt die Reaktion leicht wieder ganz zum Stillstand. Um eine größere Gleichmäßigkeit zu erzielen, habe ich deshalb bei den späteren Versuchen stets einen Kolben benutzt, der mit Rührwerk und Quecksilber-Verschluß versehen war; das Isocrotylbromid wurde dann unter stetem, kräftigem Durchrühren des Gemisches langsam hinzugegeben. Der Rückflußkühler war mit einer Waschflasche (System Tistschenko) und diese ihrerseits mit dem Gasometer verbunden.

Wenn man die ätherische Isocrotylbromid-Lösung langsam, ohne durchzurühren, hinzufließen läßt, so findet stets eine lokale Überhitzung, die mit starker Gasentwicklung verbunden ist, statt, und es ist dann völlig unmöglich, sich von dieser wieder frei zu machen. Wenn man jedoch stark durchführt, so gelingt es sehr rasch, sich auf eine solche Geschwindigkeit des Hinzufließens der Äther-Lösung und auf eine solche Temperatur des Bades einzustellen, daß die Umsetzung

---

<sup>1)</sup> Die Reinheit dieses Ausgangsproduktes ließ sich durch Vereinigen mit HJ prüfen; hierbei entstand ausschließlich *tert*-Butyljodid,  $(\text{CH}_3)_2\text{CJ} \cdot \text{CH}_3$ , dessen Verseifung Trimethyl-carbinol lieferte.

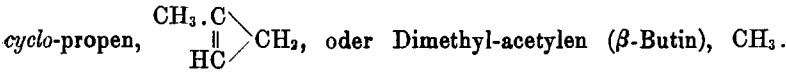
genügend intensiv verläuft und die Gasentwicklung doch auf ein Minimum beschränkt bleibt.

Das gesamte Magnesium zur Umsetzung zu bringen, hat sich allerdings auch so nicht erreichen lassen, vielmehr nahm stets ein bedeutender Teil desselben an der Reaktion nicht teil. Der Inhalt des Kolbens bestand nach beendigter Einwirkung aus einer dunklen Lösung, in der keine Schichtung zu bemerken war; erwärmt man die Lösung jedoch, so beobachtete man Aufbrausen, und es trat von neuem Gasentwicklung ein. Als Endpunkt der Reaktion nahm ich den Moment an, in welchem das Sieden der nicht erwärmten Reaktionsmasse von selbst aufhörte; doch ließ ich dann das Gemisch noch bis zum nächsten Tage stehen.

Das entwickelte Gas nahm begierig Brom auf und entfärbte Chamäleon-Lösung, reagierte aber weder mit Béhalschem Reagens, noch mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung; auch mit Quecksilberchlorid gab es keinen Niederschlag. Sein Bromid ging in der Hauptmenge unter 24 mm Druck bei 54—56° und unter normalem Druck bei 149—151° über. Bei der Destillation entwickelten sich geringe Mengen Bromwasserstoff.

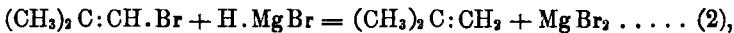
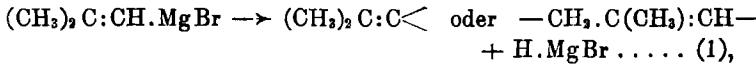
$d_4^{20} = 1.7827$ ;  $n_D^{15} = 1.51406$ ,  $n_D^{20} = 1.51186$ ; Mol.-Refrakt. ber. für  $C_4H_8Br_2$  36.2, gef. 36.35.

Auch diese Daten sprechen dafür, daß  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobutan,  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$ , vorlag. Der höher siedende Teil des Bromids, der aus dem Wasserbade nicht abdestillierte, sondern im Kolben verblieb, war durch Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen. Beim Destillieren unter 19 mm Druck ging alles zwischen 107—109° über. Dieser Siedepunkt und auch die Analysen (ber. für  $C_4H_7Br_3$  81.32% Br, gef. 80.90 und 81.14% Br) weisen auf ein Tribrom-isobutan hin. Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Tetrabromiden der Zusammensetzung  $C_4H_6Br_4$  (ber. Br 85.56%), die sich vom 1-Methyl-



ableiten würden, ließen sich dagegen nicht auffinden.

Wir müssen deshalb annehmen, daß das bei der Reaktion entwickelte Gas lediglich aus Isobutylen besteht, dessen Entstehung man sich wohl am einfachsten im Sinne des Schemas:



deuten kann; es war dann aber noch nach dem Schicksal der zweiwertigen Reste  $-CH_2 \cdot C(CH_3):CH-$  oder  $(CH_3)_2C:C \leftarrow$  zu forschen.

Da, wie oben erwähnt, Methyl-*cyclo*-propen und Dimethyl-acetylen, die aus ihnen durch Ringschluß bzw. Isomerisation hervorgehen könnten, in den Reduktionsprodukten nicht nachweisbar sind, so bleibt als am nächstliegenden nur noch die Annahme einer Polymerisation zu irgend welchen flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen übrig.

Um hierüber Klarheit zu gewinnen, setzte ich einen Versuch mit 213 g Isocrotylbromid, 29 g Magnesium und 5 g Jod an. Es entwickelten sich hierbei gegen 10 l Isobutylethen, und als dann die magnesium-organische Verbindung mit Wasser zersetzt wurde, nochmals 15 l des gleichen Gases. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde die Äther-Schicht abgegossen und das übrige mit Wasserdampf behandelt. Hierauf wurden alle Äther-Auszüge vereinigt und mit Glaubersalz und Pottasche getrocknet. Sie hinterließen 72 g Rohprodukt, das bei der Fraktionierung ergab: 1. 30 g nicht in Reaktion getretenes Isocrotylbromid; 2. ca. 15 g einer bei 131—134° siedenden, halogenfreien (Beilstein-Probe!) Substanz; 3. hochsiedende Destillate mit gleichmäßig ansteigendem Siedepunkt, die fürs erste nicht näher untersucht wurden.

Analyse der Fraktion vom Sdp. 131—134°: 0.1089 g Sbst.: 0.3078 g CO<sub>2</sub>, 0.1214 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 77.08, H 12.47, O 10.45.

Es lag mithin kein Kohlenwasserstoff, sondern eine sauerstoff-haltige Verbindung vor, für welche sich aus den obigen Analysenzahlen keine bestimmte Formel berechnen läßt.

Da sich Zweifel hinsichtlich der Homogenität der Substanz nicht von der Hand weisen ließen, wurde eine zum mindesten teilweise Reinigung durch Ansäuern in einer Kältemischung (—23°) versucht. Auf diesem Wege gelang die Scheidung in einen bei —23° gefrierenden, bei —12° wieder schmelzenden Stoff und eine andere Verbindung, die erst in festem Kohlendioxyd erstarrte.

Analyse des Körpers vom Schmp.—12°: 0.1740 g Sbst.: 0.5034 g CO<sub>2</sub>, 0.1942 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 78.90, H 12.48, O 8.62.

Auch diese Substanzprobe war also sauerstoff-haltig. Vielleicht ist die C-Bestimmung infolge einer geringen Beimischung von Diisocrotyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH:CH<sub>2</sub> (Schmp. + 6°, Sdp. 133°), dessen Entstehung sich bei der Einwirkung von Magnesium auf Isocrotylbromid bei der Versuchstemperatur erwarten läßt, etwas zu hoch ausgefallen.

Das analysierte Produkt roch etwas sauer, doch angenehm, und zeigte folgende Reaktionen: Ammoniakalische Silberoxyd-Lösung wurde unter Spiegelbildung reduziert; Fuchsinschweflige Säure wurde gefärbt; mit Semicarbazid trat augenscheinlich keine Reaktion ein; Bromlösung wurde mit explosionsartiger Heftigkeit entfärbt; mit Äthyl-magnesiumbromid erfolgte eine nicht sehr intensive, aber doch unter merklicher Wärmeentwicklung verlaufende Umsetzung.

Als 2 g der Substanz mit einer ammoniakalischen Silberoxyd-Lösung, die durch Fällen von 10 g Silbernitrat mit Ätzkali und Aufnehmen des Niederschlages in Ammoniak hergestellt war, 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt

wurden, entstand ein vorzüglicher Silberspiegel. 1 g der Substanz war noch unoxydiert geblieben; mit Wasserdampf übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet, zeigte dieser Substanzrest den Sdp. 132—135° und gab bei der nochmaligen Analyse:

0.1332 g Sbst.: 0.3770 g CO<sub>2</sub>, 0.1522 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 77.19, H 12.78, O 10.03.

$$d_4^{20} = 0.85778; n_D^{20} = 1.44984.$$

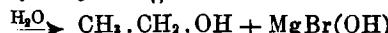
Auch auf Grund dieser Zahlen läßt sich hinsichtlich der Natur der in Rede stehenden Verbindung nichts irgendwie Sichereres aussagen. Nur das eine scheint festzustehen, daß der ungesättigte Rest (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C< mit dem Äther in irgend welcher Art — vielleicht unter Bildung einer Additionsverbindung vom Oxonium-Typus — reagiert haben muß. Diisocrotyl konnte unter den Produkten der Reaktion nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

## II. Einwirkung von Acetaldehyd auf Isocrotyl-magnesiumbromid: Synthese des Methyl-isocrotyl-carbinols.

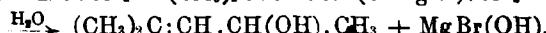
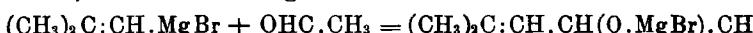
Da es von Interesse erschien, das Verhalten des (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·MgBr gegen Carbonylverbindungen kennen zu lernen, wurden 195 g Isocrotylbromid, 37 g Magnesium und 100 g Acetaldehyd unter Kühlen und stetem Durchröhren in Äther-Lösung zur Einwirkung aufeinander gebracht. Während der Reaktion entwickelten sich 0.8 l Isobutylen. Nach der Zersetzung mit Wasser, bei der sich gleichfalls etwas Isobutylen entwickelte, wurde die Äther-Schicht abgehoben und das übrige mit Wasserdampf behandelt; das Destillat wurde ausgesalzen und das hierdurch abgeschiedene Öl mit der vorher abgehobenen Schicht vereinigt.

Das Produkt wurde dann am Rückflußkühler behufs Entfernung von Spuren nicht in Reaktion getretenen Aldehyds ca. 7 Stdn. mit wäßrigem Kali behandelt. Hierbei trat starke Verharzung ein, und bei der sich anschließenden erneuten Destillation mit Wasserdampf ging das Aldehyd-Harz nicht mit über. Im ganzen wurden so 71 g eines Rohproduktes gewonnen, das bei der fraktionierten Destillation folgende Anteile ergab: 1. Sdp. 78—79° 12 g; 2. Sdp. 136—138° 20 g; 3. Sdp. 185—205° 9 g; 4. Sdp. 228—232° 4 g.

Die erste Fraktion ist Äethylalkohol, der sich im Sinne des Schemas:



bildet; die zweite Fraktion besteht aus Methyl-isocrotyl-carbinol, dessen Entstehung die Formelreihe:



erläutert. Das neue Carbinol besitzt einen angenehmen Alkohol-Geruch, läßt sich unzersetzt destillieren, ist in Wasser nicht löslich und entfärbt Brom, wie auch Permanganat.

0.2332 g Sbst.: 0.6090 g CO<sub>2</sub>, 0.2590 g H<sub>2</sub>O. — 0.2224 g Sbst.: 0.5857 g CO<sub>2</sub>, 0.2511 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 71.93, H 12.07.

Gef. » 71.26, 71.82, » 12.34, 12.54.

$d_4^{20} = 0.8384$ ;  $n_C^{20} = 1.43159$ ,  $n_D^{20} = 1.48430$ ,  $n_F^{20} = 1.44098$ ,  $n_G^{20} = 1.44721$ .  
Mol.-Refrakt. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O | 31.086, gef. 30.965.

Die optischen Daten stimmen, ebenso wie die Analysenzahlen, mit der Annahme überein, daß in der Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O der Sauerstoff als Hydroxyl gebunden und außerdem noch eine Doppelbindung vorhanden ist.

Ein weiterer Beweis, daß tatsächlich ein Alkohol vorliegt, ließ sich durch 20-stündiges Erhitzen von 4 g der Substanz mit Acetanhydrid im Rohr auf 100° erbringen. Hierbei wurden 3 g eines Produktes erhalten, das sich durch Destillieren in 2 Anteilen mit den Sdp. 75.5—76° und 140—146° zerlegen ließ.

Die niedriger siedende Fraktion besaß Kohlenwasserstoff-Geruch, entfärbte Brom und gab bei der Verbrennung:

0.1809 g Sbst.: 0.5779 g CO<sub>2</sub>, 0.2060 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.12, • 12.65.

$d_4^{20} = 0.72155$ ;  $n_D^{20} = 1.44664$ ; Mol.-Refrakt. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> | 28.97, gef. 30.28, Differenz 1.304.

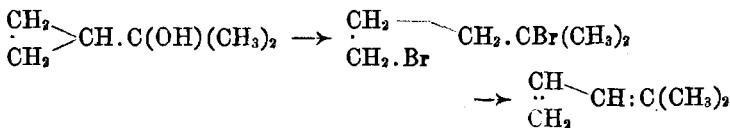
Brühl<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß Verbindungen, die den Komplex —CH:CH.CH:CH— enthalten, eine verhältnismäßig starke Erhöhung der Werte für die Molekularrefraktion gegenüber den theoretischen Zahlen aufweisen, und Reiff<sup>2)</sup> hat dann die Richtigkeit der Schlußfolgerungen Brühls hinsichtlich des optischen Einflusses konjugierter Doppelbindungen an einer Reihe von Divinyl-Kohlenwasserstoffen dargetan. Die mittlere Größe für die Erhöhung der gefundenen gegenüber den berechneten Zahlen stellte er in 6 von ihm untersuchten Fällen zu + 1.36 fest. Ziehen wir dies in Betracht, so ergibt sich für den Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> die Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.CH:CH<sub>2</sub> des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-erythrens ( $\delta$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -pentadiens).

Es ist nicht ohne Interesse, die obigen physikalischen Konstanten den von Kishner und Klavikordoff<sup>3)</sup> gefundenen Zahlen gegenüberzustellen, welche die gleiche Formel einem von ihnen aus dem Dimethyl-cyclo-propyl-carbinol nach dem Schema:

<sup>1)</sup> B. 40, 878 [1907].

<sup>2)</sup> B. 41, 2743 [1908].

<sup>3)</sup> JR. 43, 603.



gewonnenen Kohlenwasserstoff zuweisen, und zwar vor allem aus dem Grunde, weil sie das Äquivalent der Molekularrefraktion gegenüber dem berechneten Wert erhöht fanden und deshalb auf das Vorliegen einer Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen schlossen. Sie lehnen deshalb für ihren Kohlenwasserstoff die ebenfalls mögliche Formel  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ , sowie das von Bruylants<sup>1)</sup> vorgeschlagene Symbol  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2 \end{array}$  ab.

Es haben gefunden:

Kishner:	Bruylants:	Krestinsky:
Sdp. 76—77.5°	Sdp. 77°	Sdp. 75.5—76°
$d_0^{20} = 0.7193$	$d^{20} = 0.7375$	$d_4^{20} = 0.72155$
$n_D^{20} = 1.4491$	$n_D^{20} = 1.45037$	$n_D^{20} = 1.44664$
Mol.-Refrakt. Gef. 30.59	29.97	30.28
Ber. 28.93		

Die Fraktion vom Sdp. 140—146°, die auch den charakteristischen Geruch der Essigsäure-ester aufwies, war in der Tat das [Methyl-isocrotyl-carbinol]-acetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O.CO.CH}_3) \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , wie die folgende Analyse bestätigte:

0.1908 g Sbst.: 0.4757 g  $\text{CO}_2$ , 0.8860 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 67.55, H 9.93.  
 Gef. » 67.99, » 10.98.

Da bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine starke Verharzung unter Bildung von Kondensationsprodukten eintrat, wurde zur weiteren Untersuchung der dritten Fraktion (Sdp. 185—205°) (vergl. S. 2759) nunmehr im Vakuum bei 15 mm fraktioniert. Hierbei ergaben sich schließlich zwei Anteile, die bei 80—87° bzw. bei 87—97° übergingen. Die tiefer siedende Fraktion zeigte strohgelbe Farbe und sehr eigenartigen, harzigen Geruch.

Fraktion Sdp. 80—87°: 0.2796 g Sbst.: 0.7955 g  $\text{CO}_2$ , 0.3034 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 77.91, H 11.70.  
 Gef. » 77.59, » 12.06.  
 $d_4^{20} = 0.8596$ ;  $n_D^{20} = 1.45534$ ; Mol.-Refrakt. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  48.97,  
 gef. 48.64.

<sup>1)</sup> R. 28, 197, 207 [1909].

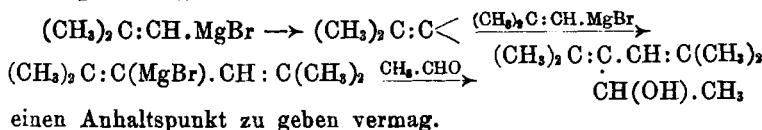
Analyse der Fraktion Sdp.<sub>15</sub> 87—97°: 0.2204 g Sbst.: 0.6255 g CO<sub>2</sub>, 0.2351 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 77.91, H 11.70.

Gef. > 77.40, > 11.85.

$d_4^{20} = 0.8763$ ;  $n_D^{20} = 1.45854$ ; Mol.-Refrakt. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O 48.97, gef. 48.0.

Wir haben es hier demnach augenscheinlich mit einem Gemisch von isomeren Alkoholen der Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O zu tun, für deren Entstehung das folgende Schema:



Die vierte Fraktion (Sdp. 228—232°) (vergl. S. 2759) wurde nicht näher untersucht.

Die im Voranstehenden beschriebenen Versuche lassen gegenüber dem von Tiffeneau aufgestellten Schema (vergl. S. 2755) in dem Sinne Unterschiede erkennen, daß neben dem zu erwartenden Isobutylen auch noch andere Kohlenwasserstoffe auftreten, und daß infolge des leichten Zerfalls der ungesättigten magnesium-organischen Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.MgBr, überhaupt die Neigung zur Bildung komplizierterer Systeme hervortritt.

301. W. Krestinsky: Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts Petrograd.]

(Eingegangen am 19. Juni 1922.)

Synthese und Umwandlungen des Isopropyl-isocrotyl-carbinols.

Im Anschluß an die in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen über Darstellung und Verhalten der Magnesium-derivate von  $\alpha$ -Alkenylhaloiden soll im Folgenden über die Reaktion des Isocrotyl-magnesiumbromids mit Isobutyraldehyd berichtet werden.

Zur Anwendung gelangten 165 g des Bromids, 29 g Magnesium und 88 g des Aldehyds. Es wurde wiederum in Gegenwart von Äther gearbeitet, und auch im übrigen waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie dort. Nur wurde das sich entwickelnde Isobutylen