

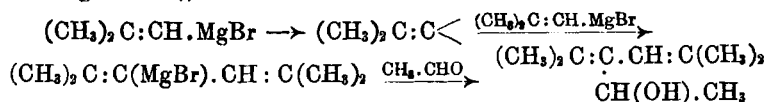
Analyse der Fraktion Sdp.₁₃ 87—97°: 0.2204 g Sbst.: 0.6255 g CO₂, 0.2351 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.91, H 11.70.

Gef. » 77.40, » 11.85.

$\alpha_4^{20} = 0.8763$; $n_D^{20} = 1.45854$; Mol.-Refrakt. ber. für C₁₀H₁₈O: \bar{v} 48.97, gef. 48.0.

Wir haben es hier demnach augenscheinlich mit einem Gemisch von isomeren Alkoholen der Formel C₁₀H₁₈O zu tun, für deren Entstehung das folgende Schema:



einen Anhaltspunkt zu geben vermag.

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 (CH₃)₂C: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 α -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

nicht gesammelt, die Aufmerksamkeit vielmehr nur auf die flüssigen Produkte der Umsetzung gerichtet.

Das in einer Ausbeute von ca. 60 g gewonnene Rohprodukt siedete zwischen 71° und 230° und ließ sich durch fraktionierte Destillation in folgende Anteile zerlegen: Fraktion 1: Sdp. 107—108°, 8 g; Fraktion 2: Sdp. 160—165°, 22 g; Fraktion 3: Sdp. 175—177°, 3 g; Fraktion 4: Sdp. 205—218°, 6 g; Fraktion 5: Sdp. 218—220°, 4 g; Rest: Höher kondensierte Produkte.

Fraktion 1 erwies sich als Isobutylalkohol, der sich durch Reduktion des Aldehyds gebildet haben muß.

Die Fraktion 2 stellte das Hauptprodukt dar. Sie ging im wesentlichen zwischen 161° und 163° über, zeigte einen eigenartigen, angenehmen Geruch, war in Wasser unlöslich, entfärbte Brom und gab bei der Analyse:

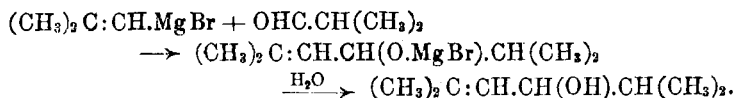
0.2921 g Sbst.: 0.8057 g CO₂, 0.3208 g H₂O. — 0.2064 g Sbst.: 0.5663 g CO₂, 0.2313 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 74.93, H 12.59.

Gef. » 75.23, 74.83, » 12.29, 12.54.

$d_4^{20} = 0.8444$; $n_D^{20} = 1.44493$; Mol.-Refrakt. ber. für C₈H₁₆O \bar{V} 40.20, gef. 40.34.

Auf Grund dieser Daten ist die Verbindung als Isopropyl-isocrotyl-carbinol anzusprechen, das sich im Sinne des folgenden Schemas gebildet hat:



Als man 7.5 g dieses Carbinols (Sdp. 161—163°) mit Acetanhydrid 30 Stdn. auf 100° erhitzte und das Produkt dann fraktionierte, ergaben sich 2 g vom Sdp. 116—118° und 1.5 g vom Sdp. 177—180°.

Analyse der Fraktion vom Sdp. 177—180°: 0.1895 g Sbst.: 0.4981 g CO₂, 0.1859 g H₂O. — 0.1203 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.66.

Gef. » 71.68, 71.53, » 10.97, 10.91.

$d_4^{20} = 0.8270$; $n_D^{20} = 1.43288$; Mol.-Refrakt. ber. für C₁₀H₁₈O₂ \bar{V} 49.56, gef. 50.41.

Es handelt sich mithin um das Acetat des Isopropyl-isocrotyl-carbinols, (CH₃)₂CH.CH(O.CO.CH₃).CH:C(CH₃)₂.

Analyse der Fraktion vom Sdp. 116—118°: 0.1019 g Sbst.: 0.3281 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

C₈H₁₄. Ber. C 87.18, H 12.82.

Gef. » 87.81, » 12.84.

$d_4^{20} = 0.7412$; $n_D^{20} = 1.45024$; Mol.-Refrakt. ber. für C_8H_{14} 2 38.21, gef. 39.94.

Differenz + 1.73.

Analyse und Molekularrefraktion sprechen demnach für einen Kohlenwasserstoff mit 8 C-Atomen und mit 2 Doppelbindungen in konjugierter Stellung. Hiermit steht im Einklang, daß das Carbur mit einer wäßrigen Lösung von schwelliger Säure — dem Reagens auf konjugierte Doppelbindungen — einen weißen, gelatinösen Niederschlag gibt.

Geht man von der oben angenommenen Struktur des zugrunde liegenden Alkohols aus, so könnte die Dehydratation a priori entweder zu einem Kohlenwasserstoff der Allen-Reihe: $(CH_3)_2CH:CH:C:C(CH_3)_2$ oder aber zum Diisocrotyl, $(CH_3)_2C:CH:CH:C(CH_3)_2$, führen. Der an erster Stelle formulierte Kohlenwasserstoff wäre ein Dimethyl-isopropyl-allyl (β,ε -Dimethyl- β,γ -hexadien), von welchem eine erhöhte Molekularrefraktion kaum zu erwarten stände; aber auch das Diisocrotyl kann nicht vorliegen, da es wesentlich höher — bei 132—134° — siedet und schon bei +6° gefriert, während unser Kohlenwasserstoff selbst bei -80° noch nicht fest wird. Zur weiteren Aufklärung der Struktur wurden deshalb 6 g des Kohlenwasserstoffs, der aus dem nochmals synthetisch dargestellten Alkohol in großen Mengen zur Verfügung stand, mit 12 g Kaliumpermanganat (in 1-proz. Lösung) oxydiert. Die ersten Anteile des neutralen Destillats rochen ziemlich scharf (an Isobutyraldehyd erinnernd), färbten sich mit Fuchsin-schwelliger Säure schwach rosa und gaben die Jodoform-, wie auch die Sublimat- + KOH-Probe. Die hiernach vorhandene Menge Aceton konnte jedoch nur klein sein, denn die Umwandlung in Indigo mit *o*-Nitro-benzaldehyd und ein Versuch, das Keton aus den ersten Anteilen des Destillats auszusalzen, schlugen fehl.

Der Äther-Auszug aus dem konzentrierten Rest des Destillats hinterließ beim Abdampfen einen krystallisierten Erythrit, der jedoch seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht wurde.

Nach dem Extrahieren mit Äther säuerte man mit Schwefelsäure an und verdampfte die leicht flüchtigen Säuren. Sie wurden in Äther aufgenommen, mit Glaubersalz getrocknet und dann destilliert. Es wurden aufgefangen: Fraktion 1: Sdp. 100—115°; Fraktion 2: Sdp. 115—130°; Fraktion 3: Sdp. 130—145°; Fraktion 4: Sdp. 145—155°; Rückstand: Geringfügige Mengen verharzter Stoffe, im Kolben eine Andeutung von Krystallisation.

Fraktion 1 gab beim Erwärmen mit Sublimat einen Niederschlag von Kalomel, bestand also aus Ameisensäure.

Fraktion 2 wurde in das Silbersalz verwandelt und in dieser Form analysiert.

0.0360 g Sbst.: 0.0231 g Ag.

$C_8H_{14}O_2$ Ag. Ber. Ag 64.63. Gef. Ag 64.96.

Es handelte sich mithin um Essigsäure.

Auch Fraktion 4 wurde als Silbersalz analysiert.

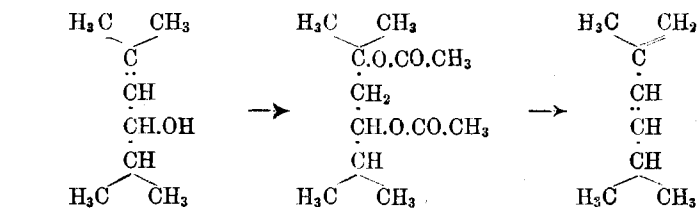
0.0267 g Sbst.: 0.0145 g Ag. — 0.0703 g Sbst.: 0.0390 g Ag.

$C_4H_7O_2$ Ag. Ber. Ag 55.36. Gef. Ag 54.31, 55.62.

Demnach bestand diese Fraktion aus Isobuttersäure.

Auf Grund des Nachweises dieser Säure und des Vorhandenseins zweier miteinander konjugierter Doppelbindungen muß dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} die Struktur $CH_2:C(CH_3).CH:CH.CH(CH_3)_2$ eines β,ϵ -Dimethyl- α,γ -hexadiens (β -Methyl- δ -isopropyl-erythrens) zugesprochen werden; sein Isobutyl-Radikal hat dann bei der Oxydation die Isobuttersäure entstehen lassen.

Die Bildung eines so konstituierten Kohlenwasserstoffs aus dem Alkohol $(CH_3)_2C:CH.CH(OH).CH(CH_3)_2$ ist allerdings nicht klar ersichtlich, während er sich von einem Alkohol $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH(OH).CH(CH_3)_2$ ungezwungen ableiten ließe. Andererseits bliebe es dann aber nicht ohne weiteres verständlich, wie die weiter oben geschilderte Synthese zu einem Alkohol von letzterer Formel führen konnte. Zur Aufklärung eines solchen Verlaufs der Reaktion müßte man eine der folgenden Hypothesen heranziehen: 1. Das Isocrotylbromid (β -Methyl- α -propenylbromid) lagert sich unter der Einwirkung des Magnesiums ganz oder teilweise in Isobutenylbromid (β -Methyl- β -propenylbromid) um: $CH_2:C(CH_3).CHBr \rightarrow CH_2:C(CH_3).CH_2.Br$, welches dann das entsprechende Magnesiumderivat liefert; diese Annahme hätte jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich. 2. Bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Isobutylendibromid, $(CH_3)_2CBr.CH_2.Br$, könnte die Bromwasserstoff-Abspaltung in der Richtung verlaufen, daß dem sich bildenden Isocrotylbromid das isomere Bromid $CH_2:C(CH_3).CH_2.Br$ (s. o.) beigemischt würde. Eine solche Vermutung ließe sich jedoch nicht mit der Arbeit von Wagner¹⁾ in Einklang bringen, in der gezeigt ist, daß Erwärmen des Dibromids mit alkoholischem Kali im offenen Gefäß zum Isocrotylbromid führt, das beim Erwärmen mit Permanganat in Sodalösung zu Aceton, Essigsäure und α -Oxy-isobuttersäure oxydiert wird. 3. Endlich könnte man annehmen, und dies ist noch das Wahrscheinlichste, daß bei der Einwirkung



¹⁾ ZK. 35, 531.

des Essigsäure-anhydrids auf das Carbinol nicht nur Acetylierung der Hydroxylgruppe erfolgt, sondern gleichzeitig sich 1 Mol. Essigsäure an die doppelte Bindung anlagert und dann in anderer Richtung wieder abgespalten wird, wie dies Wagner¹⁾ auch in der Diskussion über den Verlauf der Dehydratation des Pinakons mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid getan hat.

Um alle Zweifel hinsichtlich der Konstitution und auch der Homogenität unseres Isopropyl-isocrotyl-carbinols zu beheben, haben wir noch einmal größere Mengen (102 g) des Alkohols aus Isocrotylbromid (500 g), Magnesium (89 g) und Isobutyraldehyd (264 g) dargestellt und dann 20 g des völlig reinen, bei 161–163° siedenden Produkts mit 17 g KMnO_4 in 2 l Wasser oxydiert. Die Operation wurde in einer mit Rührer versehenen Flasche in der Kälte durchgeführt; 6 g Alkohol blieben hierbei unangegriffen. Aus dem ersten Destillat ließ sich Aceton aussalzen, das mittels der Jodoform-Probe, als Semicarbazon und durch Kondensieren mit o-Nitro-benzaldehyd identifiziert wurde. Das von der Aceton-Schicht abgetrennte Destillat wurde durch Eindampfen konzentriert und dann längere Zeit mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben in diesem Lösungsmittel nunmehr schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 159–160°. Aus der Mutterlauge wurde dagegen eine in Äther leicht lösliche, stark hygroskopische, flüchtige Substanz vom Schmp. 73–75° gewonnen. Wie die Analysen zeigen:

- I. 0.0508 g Sbst. (Schmp. 159–160°): 0.1107 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . —
 II. 0.0425 g Sbst. (Schmp. 73–75°): 0.0911 g CO_2 , 0.0426 g H_2O .
 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 59.21, H 11.19,
 Gef. » (I.) 59.43, (II.) 58.59, » (I.) 11.69, (II.) 11.21,

haben beide Verbindungen die gleiche Zusammensetzung; anscheinend handelt es sich um zwei stereoisomere Glycerine $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, also um α, α' -Dimethyl- α' -isopropyl-glycerine.

Nach dem Extrahieren mit Äther wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Die flüchtigen Säuren wurden mit Äther aufgenommen; aus dem Rückstand ließ sich eine nicht-flüchtige Säure in Form eines Sirups ausziehen, der nach 1½ Monate langem Stehen im Exsiccator noch nicht krystallisiert ist.

Die flüchtigen Säuren wurden nach dem Abdampfen des Äthers destilliert: Fraktion 1: Sdp. 106–110°, Fraktion 2: Sdp. 118–122°, Fraktion 3: Sdp. 152–155°. Fraktion 1 gab beim Erwärmen mit Sublimat-Lösung einen Niederschlag von Kalomel, war also Ameisensäure; die Fraktionen 2 und 3 gaben sich durch die Analyse ihrer Silbersalze (0.1029 g Sbst.: 0.0660 g Ag. Für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Ag}$ ber. Ag 64.63, gef. Ag 64.14. — 0.0453 g Sbst.: 0.0253 g Ag. Für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$

¹⁾ Z. 35, 532.

ber. Ag 55.36, gef. Ag 55.85) als Essigsäure bzw. Isobuttersäure zu erkennen.

Die nicht flüchtige Säure wurde beim Erwärmen im Wasserbade in einem zugeschmolzenen Röhrchen mit Semicarbazid-Hydrochlorid + Kaliumacetat in ein weißes, krystallinisches Semicarbazon verwandelt, dessen Analyse jedoch infolge Substanzmangels unterbleiben mußte. Der Rest der Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt und als solches analysiert:

0.0482 g SbSt.: 0.0030 g H₂O, 0.0094 g CaO.

(C₅H₇O₃)₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 6.25, Ca 13.89.

Gef. > 6.22, > 13.93.

Diese Zahlen stimmen scharf auf das Salz einer Ketonsäure der Konstitution (CH₃)₂CH.CO.COOH (Dimethyl-brenztraubensäure oder Isobutyryl-ameisensäure), während es, falls ein Alkohol der Isobutenyl-Reihe vorgelegen hätte, wahrscheinlicher gewesen wäre, eine Ketonsäure mit 6 C-Atomen der Formel (CH₃)₂CH.CO.CH₂.COOH, d. h. also die Isobutyryl-essigsäure, aufzufinden, deren Ca-Salz jedoch, falls es ebenfalls mit 1 Mol. Wasser krystallisierte, 5.69 % H₂O und 12.66 % Ca enthalten müßte.

Somit entscheidet das Ergebnis der Oxydation dahin, daß dem Alkohol die normale Struktur eines Isopropyl-isocrotyl-carbinols eigen sein muß, wofür im übrigen auch der Nachweis größerer Mengen Aceton unter den Oxydationsprodukten spricht. Falls ein Gemisch zweier isomerer Alkohole vorliegen sollte, wären neben den oben beschriebenen beiden Glycerinen C₈H₁₈O₃ noch zwei weitere Isomere zu erwarten gewesen.

Wenn nunmehr auch die Homogenität des Alkohols C₈H₁₆O als erwiesen angesehen werden darf, so erschien es doch von Vorteil, auch noch für die oben unter 3. gemachte Annahme eine Bestätigung zu erhalten, d. h. nachzuweisen, daß tatsächlich die Anlagerung und Wiederabspaltung der Elemente der Essigsäure an das Acetat des Isopropyl-isocrotyl-carbinols in verschiedenen Richtungen zu verlaufen vermag. Als eine solche Bestätigung hätte die Ermittlung eines Diacetats oder mehrerer isomerer Monoacetate zu gelten.

Bei den ersten Versuchen über die Reaktion des Carbinols mit Acetanhydrid (vergl. S. 2763) waren die verwendeten Substanzmengen zu klein bemessen worden, als daß die Bildung verschiedener Acetate hätte in die Augen fallen müssen. Der Versuch wurde deshalb mit größeren Mengen des Alkohols (25 g) wiederholt und das einen Überschuß an Essigsäure-anhydrid enthaltende Rohr im Laufe von 24 Stdn. bis auf 100° erhitzt. Beim Destillieren des Reaktionsprodukts ergaben sich nunmehr drei deutlich ausgeprägte Fraktionen:

Fraktion 1: Sdp. 116—118°, 7 g; Fraktion 2: Sdp. 167—170°, 2 g; Fraktion 3: Sdp. 174—176°, 5 g; ferner resultierten gewisse Mengen einer höher (bei 224—227°) siedenden Substanz, die jedoch zu einer eingehenderen Untersuchung nicht ausreichten. Die Analyse:

0.2465 g Sbst.: 0.6663 g CO₂, 0.2352 g H₂O,
gef. 73.72 % C, 10.67 % H,

deren Ergebnisse sich mehr den für ein Monoacetat berechneten Werten nähern, zeigt jedenfalls, daß kein Diacetat vorliegt.

Fraktion vom Sdp. 167—170°: 0.2479 g Sbst.: 0.6350 g CO₂, 0.2319 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.58, H 10.58.

Gef. » 69.86, » 10.46.

$d_4^{20} = 0.88676$; $n_D^{20} = 1.43739$; Mol.-Refrakt. ber. für C₁₀H₁₈O₂ | $\bar{1}$ 49.56, gef. 50.26.

Fraktion vom Sdp. 174—176°: 0.2232 g Sbst.: 0.5757 g CO₂, 0.2111 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.58, H 10.58.

Gef. » 70.55, » 10.58.

$d_4^{20} = 0.88226$; $n_D^{20} = 1.43238$; Mol.-Refrakt. ber. für C₁₀H₁₈O₂ | $\bar{1}$ 49.56, gef. 50.02.

Hiermit ist das Vorliegen zweier isomerer Monoacetate sichergestellt. Die Verseifung mit Barytwasser gab folgende Resultate: Aus der Fraktion vom Sdp. 167—170° wurde ein Alkohol vom Sdp. 158—161° erhalten, der in seinem Geruch etwas von dem des Ausgangsmaterials abwich.

0.1371 g Sbst.: 0.3733 g CO₂, 0.1490 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 74.93, H 12.59.

Gef. » 74.26, » 12.16.

$d_4^{20} = 0.8449$; $n_D^{20} = 1.43679$; Mol.-Refrakt. ber. für C₈H₁₆O | $\bar{1}$ 40.20, gef. 39.47.

Die Fraktion vom Sdp. 174—176° lieferte dagegen einen Alkohol mit dem Sdp. 160—165°.

0.1295 g Sbst.: 0.3519 g CO₂, 0.1430 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 74.93, H 12.59.

Gef. » 74.11, » 12.35.

$d_4^{20} = 0.8455$; $n_D^{20} = 1.43789$; Mol.-Refrakt. ber. für C₈H₁₆O | $\bar{1}$ 40.20, gef. 39.73.

Die Natur dieser Alkohole aufzuklären, war leider infolge Mangels an Material nicht möglich.

Dehydratation des Isopropyl-isocrotyl-carbinols durch Aluminiumoxyd.

Die in der Literatur sich findenden Angaben über Dehydratationen ungesättigter Alkohole nach Ipatiew mit Hilfe von Al₂O₃ sind bis jetzt an Zahl nur äußerst gering; es war deshalb nicht ohne Interesse,

festzustellen, wie sich unser Alkohol gegen den in Rede stehenden Katalysator verhalten würde. 3.5 g Isopropyl-isocrotyl-carbinol (Sdp. 161—162°) wurden daher bei beginnender Rotglut unter den üblichen Bedingungen über Al_2O_3 hinweg geleitet. Nach einer Reihe von Destillationen ergaben sich schließlich folgende Fraktionen: 1. Sdp. 60—118° (nur wenig Substanz mit scharfem Aldehyd-Geruch), 2. Sdp. 119—123°, 3. Sdp. 123—130°; 4. Sdp. 132—138°; bei höherer Temperatur gingen nur noch Spuren über. Die Hauptmengen Substanz hatten sich in den Fraktionen 2 und 3 angesammelt; die Fraktion vom Sdp. 132—138° gefror in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz und blieb auch in reinem Schnee kristallinisch.

0.0956 g Sbst.: 0.8018 g CO_2 , 0.1112 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$. Ber. C 87.18, H 12.82.

Gef. » 86.10, » 13.01.

Der Kohlenwasserstoff nimmt nur schwer Bromwasserstoff auf. Sättigte man ihn mit HBr und erwärmte dann 8—10 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so ließ sich jedoch mittels Lignoins das für Diisocrotyl charakteristische Hydrobromid mit dem Schmp. 65° (statt 68° nach Pogorschelsky) isolieren. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} ist mithin das Diisocrotyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Die Fraktion vom Sdp. 119—123° gefror bei -23° nicht, wohl aber bei -80° .

0.0563 g Sbst.: 0.1797 g CO_2 , 0.0654 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.18, H 12.82.

Gef. » 87.07, » 12.92.

$d_4^{20} = 0.7637$; $n_D^{20} = 1.45054$; Mol.-Refrakt. ber. für C_8H_{14} \bar{v} 38.21, gef. 38.79.

Der bedeutende Unterschied im spez. Gewicht, das Fehlen einer stark erhöhten Molekularrefraktion und die Fähigkeit, bei -80° zu erstarren, zeigen, daß dieser Kohlenwasserstoff mit dem bei der Einwirkung von Acetanhydrid aus dem Alkohol gewonnenen nicht identisch ist, vielmehr wahrscheinlich α, α -Dimethyl- γ -isopropylallen (β, ϵ -Dimethyl- β, γ -hexadien), $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, vorliegt. Die Wasserabspaltung unter dem Einfluß des Aluminiumoxyds verläuft mithin in zwei verschiedenen Richtungen.

Die Untersuchung der höher siedenden Fraktionen, die sich als Nebenprodukte bei der Synthese des Isopropyl-isocrotyl-carbinols ergaben, bestanden aus einem komplizierten Gemisch von Substanzen, die in ihrer Zusammensetzung Acetaten aus Isobutyraldehyd und den bei der Reaktion gebildeten Alkoholen nahekamen. Dagegen gelang es nicht, Alkohole der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ nachzuweisen.

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir der Student des Forst-Instituts Petrograd, Hr. S. Kadyschewitsch, wertvolle Hilfe geleistet; ihm dafür auch an dieser Stelle zu danken, ist mir eine gern erfüllte Pflicht.

302. W. Krestinsky: Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen (III. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 19. Juni 1922.)

I. Synthese des Phenyl-isocrotyl-carbinols.

Bei der Reaktion des Isocrotyl-magnesiumbromids¹⁾ mit Benzaldehyd ergab sich eine Fraktion vom Sdp. 122—125° als klare Flüssigkeit von starkem, eigenartigem Geruch, die auf Grund der Analysen:

0.2478 g Sbst.: 0.7329 g CO₂, 0.1965 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.5756 g CO₂, 0.1567 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.48, H 8.64,
Gef. » 80.68, 80.42, » 8.87, 8.98,

sowie der optischen Untersuchung:

$d_4^{20} = 0.9861$; $n_D^{20} = 1.53516$; Mol.-Refrakt. ber. für C₁₁H₁₄O 50.45,
gef. 52.38, Differenz + 1.93

als Phenyl-isocrotyl-carbinol, C₆H₅.CH(OH).CH:C(CH₃)₂, anzusprechen ist.

II. Einwirkung von Magnesium auf β -Methyl- γ -brom- β -butylen (α, β, β -Trimethyl-vinylbromid, » α -Methyl-isocrotylbromid«).

In den beiden voranstehenden Abhandlungen ist gezeigt worden, daß sich bei der Umsetzung des Isocrotylbromids, (CH₃)₂C:CH.Br, mit Magnesium neben den normalen Reaktionsprodukten große Mengen Isobutylen bilden, während andere Kohlenwasserstoffe nicht auftreten. Die Magnesiumverbindung (CH₃)₂C:CH.MgBr selbst besitzt reduzierende Eigenschaften; ihre Umwandlungen wurden durch entsprechende Schemata erläutert.

Die Untersuchung wurde dann auf das α -Methyl-Homologe des Isocrotylbromids, des β -Methyl- γ -brom- β -butylen, (CH₃)₂C:CBr.CH₂, ausgedehnt. Die Umsetzung mit Magnesium ver-

¹⁾ vergl. die beiden voranstehenden Mitteilungen.