nur dann denken kann, wenn die Oxydation des Allylmethylpropylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung vor sich geht, so muss man ihr die folgende Structurformel geben:

Demnach erhält die Säure die dieser Formel entsprechende Bezeichnung: β -Methylpropyläthylenmilchsäure.

5. Ueber den Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende β -Methoxylglutarsäure;

von

K. Rjabinin.

Bis jetzt wurden bekanntlich sowohl für das Diallylcarbinol, als auch für andere synthetisch mittelst Jodallyl und Zink dargestellten Alkohole die Aether mit Kohlenwasserstoffradicalen noch nicht erhalten. Von Hrn. Prof. A. Saytzeff aufgefordert und von ihm unterstützt, unternahm ich die Darstellung und Untersuchung des Methyl- und Aethyläthers des Diallylcarbinols in der Absicht, nicht nur eine Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen und so neue Beweise für die alkoholische Natur des Diallylcarbinols zu liefern, sondern um auch die folgende, auf die Oxydation desselben sich beziehende Frage zu lösen. M. und A. Saytzeff¹⁾ haben nämlich gezeigt, dass die Oxydation des Allyldimethylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **185**, 163.

Kohlenstoffatome, unter Bildung von β -Oxyisopropylelessigsäure, stattfindet, während bei der Oxydation des Diallylcarbinols, wie dies aus den Untersuchungen von M. Saytzeff¹⁾, J. Kanonnikoff und A. Saytzeff²⁾ hervorgeht, sich als Hauptproducte Ameisen- und Kohlensäure bilden. Daraus ist zu ersehen, dass bei der Oxydation sich Diallylcarbinol und Allyldimethylcarbinol ungleich verhalten. Die Ursache dieser Erscheinung suchte A. Saytzeff³⁾ durch die Annahme zu erklären, dass die bei der Oxydation des Diallylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome entstehende Säure unbeständig sei und sogleich nach ihrer Entstehung unter Bildung von Ameisen- und Kohlensäure einer weitergehenden Oxydation unterliege.

Indem ich diese Ansicht berücksichtigte und ausserdem der Meinung war, dass bei der Oxydation der Aether des Diallylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung sich Säuren bilden müssen, welche der zersetzenden Wirkung des Oxydationsmittels einen grösseren Widerstand als die, welche bei der Oxydation des Diallylcarbinols entstehen, leisten, suchte ich jene Säuren darzustellen und zugleich auch die Structur des Diallylcarbinols, die bis jetzt nur auf seiner, der des Diäthylcarbinols analogen Bildungsweise basirt war, definitiv festzustellen.

Methyläther. Zuerst wurde das Natriumalkoholat des Diallylcarbinols und dann aus demselben durch Jodmethyl der Methyläther dargestellt. Das Diallylcarbinol wurde in einen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, gebracht und mit einer geringen Menge wasserfreien Aethers versetzt. Nachdem Natrium in kleinen Stücken in den Apparat mittelst einer kurzen, in den Pfropfen des Kolbens gesteckten Röhre gebracht war, begann die Reaction unter bedeutender Erwärmung vor sich zu gehen, weshalb der Kolben mit eiskaltem Wasser abgekühlt werden musste. — Nach Zusatz der ganzen Menge des Natriums wurde der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **185**, 145.

²⁾ Das. **185**, 150.

³⁾ Das. **185**, 182.

Kolbeninhalt 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit musste aber derselbe noch 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt werden, da die letzten Antheile des Natriums nur schwach reagirten. Danach wurde der Aether abdestillirt und zum rückständigen Alkoholat das Jodmethyl im Ueberschuss zugegossen. Nach vollendeter Reaction wurde der Kolben während einiger Stunden erwärmt und der dabei entstandene Methyläther abdestillirt. Behufs der Entfernung des unangegriffenen Diallylcarbinols wurde das Destillat mit Natrium behandelt. Aus der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit erhielt ich den Methyläther durch fractionirte Destillation.

Der Methyläther stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, nicht an Diallylcarbinol erinnernden Geruche dar. Er siedet bei 135° — 136° (unter 763,3 Mm. Druck bei 0°), der Quecksilberfaden befand sich ganz im Dampfe. Die Analyse des Methyläthers lieferte folgende Resultate:

- 1) 0,245 Grm. des Aethers gaben 0,69 Grm. CO_2 u. 0,253 Grm. H_2O .
 2) 0,201 „ „ „ „ 0,5635 „ „ „ 0,204 „ „

	Berechnet		Gefunden.	
	für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCH}_3$.		1.	2.
C_8	96	76,19	76,81	76,46
H_{14}	14	11,11	11,44	11,25
O	16	12,70	—	—
	126	100,00		

Die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Ausdehnungscoefficienten gab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,004	Grm.
„ „ Aethers bei 0°	1,6550	„
„ „ „ bei 20°	1,6225	„
Spec. Gewicht des Aethers bei 0°	0,8258	„
„ „ „ „ bei 20° , auf Wasser		
bei 0° bezogen	0,8096	„
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 20°	0,0010	„

Dass der Methyläther eine ungesättigte Verbindung ist, zeigt uns seine Befähigung, 4 Atome Brom zu addiren. Zur Herstellung des Bromids wurde etwa die berechnete Menge

272 Rjabinin: Ueber den Methyl- und Aethyläther

Brom genommen. Der Methyläther wurde in einem kleinen Kolben genau abgewogen, mit Aether verdünnt und zu diesem Gemisch durch einen Hahntrichter Brom tropfenweise zugesetzt. Der Methyläther verbindet sich mit Brom sehr energisch. Um den Aether und Ueberschuss von Brom zu entfernen, wurde der Kolben unter dem Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt, und die Luft nach Verflüchtigung des grössten Theiles des Aethers ausgepumpt. Das Bromid blieb unter dem Exsiccator so lange stehen, bis es nur wenig an Gewicht verlor. Es trat dabei eine geringe Menge von BrH aus und das Bromid färbte sich nach dem Verflüchtigen des Aethers etwas bräunlich. Der Versuch zeigte, dass 1,587 Grm. Methyläther 3,992 Grm. Brom aufgenommen hatten. Wenn der Methyläther sich mit 4 Atomen Brom verbindet, so sind 4,0305 Grm. Br nöthig. Die Bestimmung des Broms in dem Bromid gab folgende Resultate:

0,554 Grm. des Bromids gaben 0,906 Grm. AgBr , entsprechend 70,87 pCt. Br; berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OBr}_4$ 71,75 pCt. Ein geringes Deficit an Brom erklärt sich wahrscheinlich durch die oben erwähnte Zersetzung des Bromids.

Aethyläther. Die Darstellung desselben wurde in gleicher Weise, wie diejenige des Methyläthers ausgeführt. Nach vollendeter Reaction wurde der Aethyläther abdestillirt, mit Natrium behandelt und der fractionirten Destillation unterworfen. — Aus der zwischen 140° — 146° siedenden Portion wurde der reine Aethyläther nach mehrmaliger Behandlung mit Natrium und Fractioniren erhalten.

Der Aethyläther ist sowohl nach seinem Geruche, als auch nach seinem Aussehen dem oben beschriebenen ähnlich. Sein Siedepunkt liegt zwischen 143° — 144° (unter 759 Mm. Druck bei 0°), der Quecksilberfaden befand sich ganz im Dampfe. Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

- 1) 0,2 Grm. des Aethyläthers gaben 0,5705 Grm. CO_2 und 0,2085 Grm. H_2O .
- 2) 0,257 Grm. des Aethyläthers gaben 0,7255 Grm. CO_2 und 0,27 Grm. H_2O .

	Berechnet		Gefunden.	
	für $C_7H_{11}OC_2H_5$.		1.	2.
C ₉	108	77,14	77,79	76,99
H ₁₆	16	11,43	11,58	11,67
O	16	22,53	—	—
	140	100,00		

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Ausdehnungscoëfficienten gab nachstehende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0040 Grm.
„ „ Aethyläthers bei 0°	1,6470 „
„ „ „ bei 20°	1,6080 „
Spec. Gewicht des Aethyläthers bei 0°	0,8218 „
„ „ „ „ bei 20°, auf Wasser	
von 0° bezogen	0,8023 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 20°	0,00121 „

Analog dem Methyläther reagirt der Aethyläther mit Brom energisch, indem 1 Mol. Aether 4 At. Brom addirt. 0,7335 Grm. Aethyläther hatten 1,6704 Grm. Brom aufgenommen, während die Theorie 1,6767 Grm. Brom verlangt. Die Analyse des Bromids gab folgende Resultate:

0,528 Grm. gaben 0,860 Grm. AgBr, entsprechend 69,31 pCt. Br; berechnet für $C_9H_{18}Br_4O$ 69,57 pCt. Br.

Oxydation des Methyl- und Aethyläthers des Diallylcarbinols.

Die besagte Oxydation wurde, wie oben erwähnt, in der Absicht unternommen, um die Aether an der Stelle der doppelten Bindung zu zersetzen und so die Säuren mit folgenden Structurformeln zu erhalten:

Die Oxydation der beiden Aether wurde anfangs durch ein Chromsäuregemisch bewirkt und ihre Quantitäten in der Weise berechnet, dass jeder doppelten Bindung 4 Atome Sauerstoff entsprachen. Es wurde hierbei in gleicher Weise wie bei der Oxydation des Diallylcarbinols verfahren. Die Reaction begann bald nach dem Versetzen der Aether mit dem Oxydationsgemisch vor sich zu gehen, eine auffallende

274 Rjabinin: Ueber den Methyl- und Aethyläther

Veränderung der Farbe der Flüssigkeit fand aber dabei nicht statt, so dass zur Beendigung der Reaction die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt werden musste. Dabei entwich Kohlensäure in beträchtlicher Menge, wogegen andere Producte wie die durch Destillation gewonnenen flüchtigen und die aus dem Rückstande mit Aether extrahirten nichtflüchtigen Säuren in so geringen Mengen erhalten wurden, dass an eine genauere Bestimmung ihrer Natur nicht zu denken war.

Da aber die Oxydation der Aether mit dem Chromsäuregemisch keine genügenden Resultate gab, so wandte ich ein anderes Oxydationsmittel, und zwar das übermangansaure Kali, an. Obgleich mit dieser Substanz beide Aether oxydirt wurden, so erhielt ich doch bestimmte Resultate nur mit dem Methyläther, was sich leicht dadurch erklären lässt, dass der Methyläther, da er ein weniger complicirtes Radical als der Aethyläther enthält, der zerstörenden Wirkung des Oxydationsmittels einen grösseren Widerstand leisten wird.

Zur Oxydation wurden 16 Grm. Methyläther, 134 Grm. KMnO_4 und 2680 Grm. Wasser genommen. Der Methyläther wurde auf die Chamäleonlösung in dünner Schicht gegossen, und das Gemisch bis auf den nächsten Tag, wo es geschüttelt wurde, in Ruhe gelassen. An der braun gefärbten Masse liess sich die Vollendung der Reaction erkennen. Die Flüssigkeit wurde von MnO_2 abfiltrirt, concentrirt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die letztere verursachte ein starkes Aufbrausen, was auf eine Kohlensäureentwicklung hinwies. Darauf wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das mit Bleicarbonat neutralisirte saure Destillat gab nicht die charakteristischen Krystalle des ameisensauren Bleies. Das Bleisalz wurde in das Silbersalz übergeführt, dieses aber in so geringer Quantität erhalten, dass es nicht näher untersucht werden konnte.

Die nach dem Abdestilliren rückständige Flüssigkeit wurde einige Male mit Aether extrahirt. Die Substanz, welche nach der Verflüchtigung des Aethers zurückblieb, stellte eine theils krystallinische, theils flüssige Masse dar. Dieselbe wurde in Wasser aufgelöst und mit Calciumcarbonat

neutralisirt, wobei man die Bildung eines löslichen und unlöslichen Calciumsalzes beobachten konnte. Das unlösliche Calciumsalz wurde in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Aus dem einen Theil des Salzes wurde die freie Säure, welche sich nach ihren Eigenschaften als Oxalsäure erwies, abgeschieden. Der andere Theil wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen. Die Analyse gab nachstehende Resultate:

1) 0,781 Grm. des Salzes lieferten 0,717 Grm. SO_4Ca , entsprech. 27,01 pCt. Ca.

2) 0,6015 Grm. des Salzes lieferten 0,5555 Grm. SO_4Ca , entsprechend 27,16 pCt. Ca.

3) 0,591 Grm. des Salzes lieferten 0,545 Grm. SO_4Ca , entsprech. 27,39 pCt. Ca.

Das oxalsaure Calcium + H_2O enthält 27,39 pCt. Ca.

Das lösliche Calciumsalz der nichtflüchtigen Säure wurde mit H_2SO_4 zersetzt, mit Aether extrahirt, nach der Verjagung des Aethers in Wasser aufgelöst und unter dem Exsiccator stehen gelassen. Es stellte einen dicken Syrup dar, welcher beim langen Stehen im Exsiccator nur zum Theil krystallisirte. Behufs der Untersuchung der Natur dieser Säure wurden folgende Salze durch Carbonate dargestellt.

Das Calciumsalz scheidet sich als ein dicker, mit einer krystallinischen Kruste bedeckter Syrup aus. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,1525 Grm. des Salzes gaben 0,1 Grm. SO_4Ca .

	Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{CaO}_5$.
Ca	19,29	20,00

Das Bariumsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten in kleinen kugelförmigen Aggregaten. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat:

1) 0,4 Grm. des Salzes gaben 0,317 Grm. SO_4Ba .

2) 0,27 „ „ „ „ 0,214 „ „

	Gefunden.		Berechnet
	1.	2.	für $\text{C}_6\text{H}_8\text{BaO}_5$.
Ba	46,59	46,60	46,13
			18*

276 Sorokin: Bildung von β -Methoxyglutarsäure

Das Silbersalz scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen und kurzen Prismen aus. Die Analyse des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes lieferte nachstehende Resultate:

0,119 Grm. des Salzes gaben 0,0685 Grm. Silber.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_8Ag_2O_5$.
Ag	57,56	57,44

Die Untersuchung der Salze der von mir erhaltenen Säure zeigt also, dass diese durch Oxydation des Methyläthers an der Stelle der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome entsteht. Ich schlage vor, die Säure β -Methoxyglutarsäure zu nennen.

6. Ueber die Bildung von β -Methoxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol;

von

B. Sorokin.

Auf Grund der Umwandlung des Allyldimethylcarbinols bei der Oxydation in Oxyvaleriansäure hat Prof. A. Saytzeff die Ansicht ausgesprochen¹⁾, dass bei der Oxydation ungesättigter Alkohole fetter Reihe als Hauptangriffspunkt nicht das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom, sondern die doppelt copulirten Kohlenstoffatome zu betrachten sind. Die Untersuchung anderer ungesättigter Alkohole mit dem Radicale Allyl hat aber diese Ansicht nicht unterstützt. Nach meinen Untersuchungen²⁾ zerfällt das Diallylmethylcarbinol bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Essig- und Kohlensäure, wobei sich auch eine sehr geringe Menge einer nicht flüchtigen Säure (vielleicht ein Gemisch von Säuren) bildet. Dieser Umstand liess mich vermuthen, dass die durch das Zerfallen des Diallylmethylcarbinols an der Stelle der doppelt gebundenen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 182.

²⁾ Das. 185, 169.