erklären wir durch ihre Fähigkeit, leicht weiter oxydirt zu werden, so dafs folglich wenigstens ein Theil der Ameisensäure und Kohlensäure einerseits, wie der Essigsäure und Kohlensäure andererseits Oxydationsproducte genannter Säuren repräsentiren; ebenso wie die bei der Oxydation von Allyldimethylcarbinol entstehenden Producte: Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure wahrscheinlich zum Theil einer weiterschreitenden Oxydation des nächsten Products, der Oxyvaleriansäure, ihre Entstehung verdanken. Obgleich diese Voraussetzung hinsichtlich des Verhaltens des Diallyl- und Diallylmethylcarbinols bei der Oxydation nicht direct durch Thatsachen bestätigt werden kann, stellt dessen ungeachtet der Oxydationsverlauf von Allyldimethylcarbinol die Richtigkeit unserer Anschauung, wenigstens in Bezug auf den letzten Alkohol, aufser allen Zweifel.

24. Synthese der Diallyloxalsäure;

von *Michael Saytzeff*.

Von den zweiatomigen einbasischen ungesättigten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_3$ kennen wir keine einzige, deren chemische Structur vollkommen genau bestimmt wäre. Eine solche Säure synthetisch darzustellen hielt ich jedoch für ausführbar und zwar durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Oxalsäureäther. Nachdem ich erkannt hatte, dafs das Jodallyl in Gegenwart von Zink mit Ameisensäureäther in Wechselwirkung tritt und Diallylcarbinol giebt und da man annehmen durfte, dafs der Oxalsäureäther, welcher auf die Jodüre der gesättigten Alkohole so leicht reagirt, gegen Jodallyl nicht indifferent bleiben werde, so mufste als Hauptproduct dieser Reaction Diallyloxalsäure erwartet werden:

Eine Untersuchung der Eigenschaften dieser Säure sowie ihrer Additions- und Zersetzungsproducte bot viel Interesse und war für mich auch in so fern von Wichtigkeit als die Diallyloxalsäure ihrer Structur nach in einer nahen Beziehung zum Diallylcarbinol steht, da sie ein Diallylcarbinol vorstellt, in welchem ein Wasserstoffatom durch $\{\text{CO} \cdot \text{OH}\}'$ ersetzt ist. Falls die ungesättigten Oxysäuren bei der Oxydation sich ebenso wie einige gesättigte Säuren verhalten, so konnte man erwarten, bei der Oxydation der Diallyloxalsäure Diallylketon zu bekommen, dessen Darstellung aus Diallylcarbinol mir bis jetzt misslungen war.

Der Diallyloxalsäureäthylester. — Zur Reaction habe ich zwei Molecule Jodallyl, ein Molecul Oxalsäureester und einen Ueberschufs von granulirtem Zink benutzt *). Das Zink wurde in einen Kolben gebracht, welcher mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung stand und mit Eiswasser abgekühlt wurde, durch ein Trichterrohr wurde die Mischung von Jodallyl mit Oxalsäureester zugesetzt und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Nun bestand der Kolbeninhalt aus einer dicken klebrigen, gelblich gefärbten Flüssigkeit und Zinkkörnchen. Die Masse wurde mit einem Holzspahn von den Wänden abgeschabt, mit dem dreifachen Volum Wasser versetzt und umgerührt. Dabei bemerkte man eine unbedeutende Erwärmung der Mischung, aber keine Gasentwicklung. Die auf einem Sandbade vorgenommene Destillation wurde so lange

*) Es wurden 940 Grm. $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ und 405 Grm. Oxalsäureester genommen.

fortgesetzt, bis die letzten Oeltropfen mit Wasser übergegangen waren. Das Oel wurde abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Aus 940 Grm. Jodallyl und 405 Grm. Oxalsäure-ester erhielt ich 240 Grm. Oel. Dieses Oel gerieth bei 58° ins Sieden und ging bis 215° fast vollständig über. Bei der Rectification sonderten sich circa 140 Grm. ab, welche zwischen 203 und 215° überdestillirten. Diese Portion, nachdem sie getrocknet war, ging zwischen 209 und 210° über. Die Untersuchung ergab, daß wir es mit dem Diallyloxalsäure-äthylester zu thun hatten.

Der Diallyloxalsäureäthylester stellt eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von schwachem ätherischem Geruch dar. Der Siedepunkt liegt bei 213,6 *) (corrigirt). Die Bestimmung des specifischen Gewichts lieferte folgende Resultate :

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
„ des Diallyloxalsäureäthylesters bei 0°	0,9898 „
„ „ „ „ 18°	0,9743 „
Specifisches Gewicht bei 0°	0,9873
„ „ „ 18° auf Wasser von 0° bezogen	0,9718
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0 und 18°	0,00088.

Die Verbrennung gab folgende Resultate :

0,2092 Grm. Substanz lieferten 0,4975 CO₂ und 0,1714 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	65,2	64,86
H	8,7	9,10.

Die Diallyloxalsäure. — Alle unter 209° siedende Esterportionen habe ich zur Darstellung der Säure benutzt; sie wurden zu diesem Zweck mit einem Ueberschuß von Aetzbaryt in einem Kolben am Rückfluskühler mehrere Stunden erwärmt. Dann habe ich den Alkohol und den unzersetzt

*) Die beobachtete Temperatur war 210° beim Barometerstand von 759,7 MM. bei 0°, die Temperatur beim Destillirgefäße war 55° und das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 60°.

gebliebenen Ester abdestillirt, den Rückstand aber mit Kohlensäureanhydrid behandelt. Das Filtrat vom kohlensauren Baryt wurde eingeeengt, mit Schwefelsäure zersetzt und die freige-wordene Säure mit Aether extrahirt. Da der angewandte Diallyloxalsäureester mit Jodallyl verunreinigt war, so enthielt auch die so dargestellte Säure etwas HJ. Zur Reinigung habe ich dieselbe in ein Silbersalz verwandelt und dieses mit SH_2 zersetzt. - Die Säure wurde aus der Lösung von Neuem mit Aether extrahirt. Der Aether hatte die Säure so vollständig aufgenommen, dafs die zurückgebliebene wässerige Lösung nach zweimaliger Extraction fast keine saure Reaction mehr zeigte.

Der durch Aetzbaryt nicht angegriffene Theil des Esters gab nach der Verseifung mit alkoholischem Kali die gleiche Säure.

Die Diallyloxalsäure bleibt nach der Entfernung des Aethers als Oel zurück, welches beim Aufbewahren im Exsiccator krystallinisch wird. Die Krystallmasse, die auf dem Boden des Gefäfses sich bildet, stellt ein Aggregat von radial-gruppirtten Nadeln dar, die sich unter verschiedenen Winkeln kreuzen. Die Krystalle aber, welche an den Wänden sitzen, bilden lange Bündel, deren Gestalt an einen Federbart erinnert. Unter dem Mikroskop erscheint die Krystallmasse als eine ungeheuere Menge tafelförmiger Gebilde, welche rechte Winkel besitzen und mehr oder weniger ausgezogen sind. Auf den Wänden des Gefäfses konnte man auch isolirte tafelförmige Krystalle beobachten, deren Seiten aber höchstens 0,5 mm lang waren. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in Gestalt von Oeltropfen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei $48,5^\circ$, der Erstarrungspunkt aber bei 35° . Die Säure ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Von den Salzen wurden folgende untersucht :

Diallyloxalsaures Baryum $(C_8H_{11}O_3)_2Ba$. -- Es wurde durch Zersetzung des Diallyloxalsäureesters mit Aetzbaryt und Entfernung des Barytüberschusses mittelst Kohlensäure dargestellt. Die eingeeengte Lösung scheidet im Exsiccator das Salz in Gestalt eines dünnen Häutchens auf der Oberfläche ab, welches später zu Boden fällt und einem neugebildeten Häutchen Platz macht. Unter dem Mikroscope besteht dieses Häutchen aus feinen Nadeln. Das Baryumsalz enthält kein Krystallwasser. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Analysen gaben folgende Resultate :

1. 0,419 Grm. des Salzes gaben 0,2185 SO_4Ba .
2. 0,3075 Grm. des Salzes gaben 0,1595 SO_4Ba .

Berechnet für		Gefunden	
$\{C_8H_{11}O_3\}_2Ba$		1.	2.
Ba	30,64	30,66	30,50.

Diallyloxalsaures Zink $\{(C_8H_{11}O_3)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O\}$. — Durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Zink dargestellt. Dieses Salz scheidet sich ähnlich dem Baryumsalz ab, indem es ein Häutchen auf der Oberfläche der Lösung bildet, welches bei weiterem Abdampfen auf den Boden fällt. Unter dem Mikroscope erscheint das Häutchen als ein Gemenge von äußerst kleinen und kurzen Nadeln, die besonders schön an den Rändern der Aggregate ercheinen. Das Salz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser :

0,272 Grm. des Salzes erlitten beim Erwärmen auf 120° einen Gewichtsverlust von 0,0165 Grm.

Berechnet für		Gefunden
$\{(C_8H_{11}O_3)_2Zn + 1\frac{1}{2} H_2O\}$		
H ₂ O	6,6	6,07.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate :

0,2555 Grm. des Salzes gaben 0,0545 ZnO .

Berechnet für (C ₈ H ₁₁ O ₃) ₂ Zn		Gefunden
Zn	17,3	
		17,1.

Diallyloxalsäures Blei $\{(C_8H_{11}O_3)_2Pb + 2H_2O\}$. — Durch Neutralisiren der Säure mit CO_3Pb erhalten. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in Form sternförmiger Aggregate aus, welche aus ziemlich grofsen Krystallen zusammengesetzt sind. Die Krystalle gehören dem monoklinischen System an und stellen eine Combination von drei Pinakoiden dar; durch Vorwalten des Klinopinakoïds werden sie tafelförmig. Beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade wird das Salz in kleinen Oeltropfen abgeschieden. Gute Krystalle bekommt man daher nur bei langsamem Verdunsten. Das Salz schmilzt unter 100° und bei dieser Temperatur giebt es sehr schwer sein Krystallwasser ab. Beim Erwärmen über 100° bräunt sich die Masse und fängt unter Schäumen sich zu zersetzen an. Die Bleibestimmung habe ich an Krystallen gemacht, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet waren, wobei folgende Resultate erhalten wurden :

1. 0,7025 Grm. des Salzes gaben 0,383 $PbSO_4$.
2. 0,879 Grm. des Salzes gaben 0,2075 $PbSO_4$.

Berechnet		Gefunden	
$\{(C_8H_{11}O_3)_2Pb + 2H_2O\}$		1.	2.
Pb	37,4	37,24	37,3.

Das diallyloxalsäure Calcium, durch Behandeln der Säure mit $CaCO_3$ erhalten, scheidet sich in dünnen Häutchen ab, welche unter dem Mikroscope als aus einer Menge von runden Scheiben bestehend erscheinen. Diese Scheiben haben einen strahlig geäderten Bau und zeigen im polarisirten Lichte alle Erscheinungen, die solchen Aggregaten eigen sind (Aggregatspolarisation).

Das diallyloxalsäure Ammonium löst sich leicht in Wasser und nach Entfernen desselben erstarrt es als ein feinfaseriges Aggregat. Unter dem Mikroscope erweisen sich diese Fasern als Prismen mit gebrochenen Enden.

Das *diallyloxalsaure Natrium* stellt Aggregate dar, welche aus nadelförmigen, in verschiedener Richtung bündelweise verwachsenen Krystallen bestehen. Die Zusammensetzung dieser Aggregate ist am besten unter gekreuzten Nicols zu sehen. Das Salz zerfließt leicht an der Luft. Es löst sich auch in Alkohol auf.

Das *diallyloxalsaure Silber* löst sich leicht in Wasser. Beim Aufbewahren bräunt sich die Lösung selbst im Dunkeln und im luftleeren Raum. Beim Eindampfen bis fast zum Trocknen erstarrt es zu einer krystallinischen radiaifaserigen Masse.

Oxydation der Diallyloxalsäure. — Es ist mir nicht gelungen, das erwartete Diallylketon aus der Diallyloxalsäure zu bekommen, obwohl ich zwei Oxydationsversuche ausführte. Die Diallyloxalsäure wurde mit einer Mischung von $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$ mit SH_2O_4 oder mit reiner Chromsäure behandelt, in beiden Fällen bekam ich keine Spur von öliger Flüssigkeit. Als Hauptproduct wurde in beiden Fällen eine dicke harzartige Substanz gebildet neben einer Spur von CO_2 und einer flüchtigen Säure. Eine eingehende Untersuchung der Oxydationsproducte habe ich noch nicht gemacht.

Die Tetrabromdiallyloxalsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_5$. — Diallyloxalsäure wurde in Aether gelöst und unter Abkühlung mit Brom gemischt, welches in kleinem Ueberschufs zugesetzt wurde. Die Flüssigkeit blieb während des Einbringens des Broms ganz farblos und nur die letzten Tropfen desselben riefen eine röthliche Farbe hervor. Um den Aether sowie das überschüssige Brom zu entfernen, habe ich die Mischung in den Exsiccator gestellt. Es blieb ein dickflüssiges Oel, welches allmählig krystallinisch wurde. Bei der Bestimmung des absorbirten Broms wurden folgende Resultate erhalten :

1,01 Grm. der Diallyloxalsäure addirten 2,034 Grm. Brom, während die Theorie 2,07 Grm. Brom verlangt. Das erhaltene Product krystallisirt in kurzen, zu Bündeln vereinigten Nadeln.

Einwirkung von PCl_3 auf Diallyloxalsäureester. — Ich erwartete, dafs bei der Einwirkung von PCl_3 auf Diallyloxalsäureester sich eine Säure von der Zusammensetzung der Terebentilsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ bilden werde, ähnlich wie sich der Ester der Aethylcrotonsäure aus Diäthylloxalsäureester bildet. Diallyloxalsäureester wurde mit einem Ueberschufs von PCl_3 in einer Retorte am umgekehrten Kühler erwärmt. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde die Mischung mit Wasser behandelt, um den Ueberschufs von PCl_3 zu zersetzen und das hierbei entstandene Oel, welches schwerer als Wasser war, mit Wasserdämpfen überdestillirt. Im Destillate sammelte sich ziemlich viel Oel, das sich aber jetzt leichter als Wasser erwies. Es wurde mit alkoholischer Lösung von Aetzkali verseift, das erhaltene Kalisalz mit Schwefelsäure zersetzt und die dabei ausgeschiedene Säure mit Aether ausgezogen. Die nach Entfernung des Aethers erhaltene Säure krystallisirte ganz wie die Diallyloxalsäure und gab auch ein Baryumsalz, das dem der Diallyloxalsäure ganz ähnlich war. Die Baryumbestimmung in diesem Salze ergab in der That, dafs es nichts anderes als diallyloxalsaures Baryum war.

0,43 Grm. des Salzes gaben 0,2225 SO_4Ba .

Berechnet für		
$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}$		$(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$
Ba	30,64	33,3
		Gefunden
		30,42.

Das erhaltene Product ist hiernach unzersetzter Diallyloxalsäureester. Da aber bei der Erwärmung des Esters mit PCl_3 Entwicklung von HCl zu bemerken war und da bei der Behandlung des Rohproductes mit Wasser anfangs ein Oel erhalten wurde, das schwerer als Wasser war, so darf man, wie ich glaube, voraussetzen, dafs sich hier eine, den phos-

phorigsäureestern analoge Verbindung bildet, die beim Destilliren mit Wasser wieder in Oxalsäureester und phosphorige Säure zerfällt :

Die genauere Bestimmung der Krystallform der Diallyloxalsäure und ihrer Salze wurde unter Mitwirkung des Professors der Mineralogie Baron F. v. Rosen ausgeführt, dem ich für seine Freundlichkeit meinen besten Dank sage.

25. Zur Darstellung des Jodallyls und des Essigsäureanhydrids;

von J. Kanonnikoff und Michael Saytzeff.

Zur Darstellung größerer Mengen von Jodallyl ist das Verfahren von Claus *) nicht praktisch, da man wegen des starken Schäumens der Mischung nur mit kleinen Quantitäten arbeiten kann; Oppenheim **) schreibt vor, nicht mehr als 100 Grm. Jod auf einmal anzuwenden. Um diesen störenden Umstand zu beseitigen und die Ausbeute des Jodallyls zu vergrößern, verfahren wir auf folgende Weise.

Wir wenden 1000 bis 2000 Grm. Jod an und auf je 1000 Grm. 3000 Grm. stark concentrirtes Glycerin und 600 Grm. Phosphor. Das Gemisch von Glycerin und gepulvertem Jod wird in eine große tubulirte Retorte gegeben, welche direct mit einem tubulirten Recipienten verbunden ist.

*) Diese Annalen **131**, 59.

) Daseibat, Suppl.-Bd. **6, 354.