Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

59. Ueber Butallylmethylcarbinol;

von J. K. Crow.

Das von Fr. Zeidler*) aus dem Allylacetessigester durch Spaltung mit Aetzkali neben Allylessigsäure erhaltene Allylacetone oder Methylbutallylketon bindet leicht nascirenden Wasserstoff. Man mischt es zweckmäfsig mit dem gleichen Volumen Aether, bringt die Mischung zusammen mit dem doppelten Volumen Wasser in einen mit Rückflusskühler versehenen und von kaltem Wasser umgebenen Kolben und trägt nach und nach Natrium in dünnen Scheibchen ein. Das Metall sinkt in der oberen Schicht bis auf das Wasser unter und löst sich schnell, anfangs fast ohne jede Gasentwicklung, auf. Erst wenn die eingetragene Natriummenge nahezu 2 Atome auf 1 Mol. des Ketons beträgt, tritt lebhaftere Wasserstoffbildung ein. Man unterbricht den Zusatz, wenn etwa das anderthalbfache der theoretischen Menge hinzugefügt und der unangenehme Geruch des Allylacetons verschwunden ist, hebt die ätherische Schicht ab und destillirt sie zunächst aus dem Wasserbade, den Rückstand darauf über freiem Feuer ab. Sobald der Aether abgezogen ist, steigt das Thermometer schnell auf 135°, worauf bis 140° fast Alles, einen geringen syrupförmigen Rückstand abgerechnet, übergeht. Aus der Fraction 135° bis 140° erhält man dann bei zweimaliger Rectification in großer Menge eine farblose Flüssigkeit, welche zwischen 138 und 139° vollständig destillirt. Sie wurde durch entwässerten Kupfervitriol getrocknet und nach abermaliger Destillation analysirt.

*) Diese Annalen 187, 130.

Dabei ergaben :

I. 0,1064 g Substanz 0,2795 CO₂ und 0,1148 H₂O.

II. 0,1152 g Substanz 0,3025 CO₂ und 0,1255 H₂O.

Die daraus für Kohlenstoff und Wasserstoff berechneten Werthe führen zur Formel C₆H₁₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	72,00	71,64	71,61
H	12,00	11,99	12,10.

Der neue Körper ist demnach durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff zu dem Allylaceton entstanden :

Er könnte danach ein gesättigtes Keton, das Methylbutylketon, CH₃.CO.CH₂.CH₂.CH:CH₂ + 2H = CH₃.CO.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂, oder auch ein ungesättigter Alkohol :

CH₃.CO.CH₂.CH₂.CH:CH₂ + 2H = CH₃.CH(OH).CH₂.CH₂.CH:CH₂, also ein allylsubstituierter Isopropylalkohol, das *Butallylmethylcarbinol*, sein.

Die Eigenschaften des Körpers sprachen von vornherein für die letztere Annahme.

Von normalen Ketonen der Formel C₆H₁₂O sind bisher zwei Verbindungen dargestellt worden. Das Aethylpropylketon wurde zuerst von Friedel *) aus den Producten der trockenen Destillation des buttersauren Calciums als bei 128° siedendes Liquidum abgeschieden. Oechsner de Koninck **) dagegen giebt den Siedepunkt zu 122° bis 124° an. Eben so hoch fand ihn O. Völker ***) für das aus buttersaurem und propionsaurem Calcium dargestellte Präparat, welches er durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in das bei 135° siedende Aethylpropylcarbinol überführte. Ein zweites, bei

*) Diese Annalen 108, 125.

**) Compt. rend. 82, 92 (1876).

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1019.

127° siedendes isomeres Keton, welches das Methylbutylketon zu sein scheint, wurde von Wanklyn und Erlenmeyer*) durch Oxydation des secundären Hexylalkohols aus Mannit-hexyljodür gewonnen. Von beiden Ketonen unterscheidet sich das Wasserstoffadditionsproduct des Methylbutylketons durch wesentlich höheren Siedepunkt. Ueberdies kennt man die Schwierigkeit, mit welcher Allylverbindungen nascirenden Wasserstoff aufnehmen, wogegen Methylketone denselben im Allgemeinen sehr leicht binden. Durch die Umwandlung des neuen Körpers in einen Essigsäureester $C_8H_{14}O_2$ liefs sich übrigens seine Alkoholnatur leicht beweisen.

Das *Butallylmethylcarbinol*, $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$ ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von eigenthümlich süßlichem und gleichzeitig etwas an den des Allylalkohols erinnerndem Geruche. Die Dichte wurde bei 16,2° zu 0,842 gegen Wasser von 17,5° gefunden. Der Siedepunkt liegt, wie schon erwähnt, zwischen 138° und 139° (uncorrigirt).

Der *Essigsäureester* des neuen Alkohols wurde leicht durch Erwärmen desselben mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten. Wasser schied aus dem Producte ein leichtes Oel ab, welches mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, durch geglühte Potasche getrocknet und darauf destillirt wurde. Der Siedepunkt lag bei 147° bis 149°. Bei der Analyse gaben :

I. 0,1991 g Substanz 0,4910 CO_2 und 0,1766 H_2O .

II. 0,1570 g Substanz 0,3877 CO_2 und 0,1397 H_2O .

Die Werthe entsprechen demnach der erwarteten Formel $C_8H_{11}(C_2H_3O)O$.

	Berechnet für $C_8H_{11}O$ *	Gefunden	
		I.	II.
C	67,60	67,26	67,36
H	9,86	9,86	9,89.

*) Zeitschrift für Chemie für 1863, 565.

Das Butallylmethylcarbinol vereinigt sich mit genau 2 Atomen Brom unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung. Um das Dibromür darzustellen wurde der Alkohol mit Chloroform verdünnt in ein mit Rückflusskühler verbundenes, von kaltem Wasser umgebenes Kölbchen gebracht und die abgewogene Brommenge mit Hülfe eines Hahntrichters langsam zutropfen gelassen. Die Entfärbung tritt stets sehr schnell ein, ein geringer Bromüberschufs aber ruft sie bleibend hervor. Da sich die Bromverbindung beim Erwärmen leicht unter starker Bromwasserstoffentwicklung zersetzt, so wurde das Chloroform bei stark vermindertem Drucke abdestillirt. Es hinterblieb ein etwas bräunlich gefärbtes, stechend riechendes dickliches Oel, welches längere Zeit neben Schwefelsäure und Natronkalk im luftleeren Raume gehalten und dann analysirt wurde.

I. 0,8109 g Substanz gaben nach dem Carius'schen Verfahren 0,4249 AgBr und 0,0117 Ag.

II. 0,1604 g, welche noch länger unter der Luftpumpe verweilt hatten, lieferten 0,2196 AgBr und 0,0088 Ag. Die daraus berechneten Brommengen kommen den von der Formel $C_6H_{11}Br_2O$ geforderten Werthen sehr nahe.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	61,54	60,87	61,97.

Wird das Butallylmethylcarbinol mit einer geringen Menge von Chromsäure-Schwefelsäurelösung gelinde erwärmt, so tritt sofort der höchst charakteristische Geruch des Allylacetons wieder auf.

60. Ueber Diallylacetessigester und seine Derivate; von Carl Wolff.

(Größtentheils aus der Dissertation des Verfassers 1876.)

Nach der Darstellung des Allylacetessigesters und seiner Hauptderivate Allylacetone und Allylessigsäure durch Franz