Resultate der Untersuchungen von Erlenmeyer und Wanklyn über die Producte der Einwirkung des JH auf Mannit berücksichtigend, halten wir uns für berechtigt, folgenden Schluss zu ziehen hinsichtlich der Einwirkung des JH auf solche Kohlenwasserstoffe der Reihe C^mH^{2m} normaler Structur, die in gleichem Masse hydrogenisirte ungesättigte Kohlenstoffatome enthalten, von denen eines mit dem Radical Methyl in directer Verbindung steht. In solchen Fällen verbindet sich nämlich das Haloid mit demjenigen ungesättigten Kohlenstoffatom, das mit dem Radical Methyl copulirt ist.

15. Ueber Butylenbromür und Butylglycol aus dem normalen Butylalkohol;

von N. Grabowsky und A. Saytzeff.

Angesichts unserer thatsächlichen Kenntnisse der Butylene verschiedenen Ursprungs kann mit Gewissheit die Structur nur eines dieser Kohlenwasserstoffe, dem die Structurformel

zukommt, bestimmt werden.

Das auf diese Weise construirte Butylen ist auf verschiedenen Wegen dargestellt worden: Kolbe *) erhielt es bei der Electrolyse des baldriansauren Kali's, A. Butlerow **) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf

*) Diese Annalen 69, 269.

**) Daselbst 144, 20.

das Jodanhydrid des Trimethylcarbinols und endlich Butlerow *) und Markownikoff **) durch gleiche Behandlung des Jodürs des Gährungsbutylalkohols. Zu Gunsten der Structur, welche diesen Butylenen zugeschrieben wird, spricht hauptsächlich der Umstand, daß sie alle in Trimethylcarbinol übergeführt werden können, und außerdem, was das Butylen aus Trimethylcarbinol betrifft, das Verhalten gegen ClHO .

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind mit diesen Butylenen identisch die Kohlenwasserstoffe, welche nach den Angaben von Würtz entstehen 1) beim Durchleiten der Dämpfe des Gährungsamylalkohols ***) durch ein rothglühendes Porcellanrohr; 2) bei der Einwirkung von Schwefelsäure †) oder Chlorzink ††) auf den Gährungsbutylalkohol und 3) von Silberoxyd †††) oder Kalium *) auf das Jodür desselben.

Außer diesen Kohlenwasserstoffen, die, obgleich sie verschiedenen Ursprungs sind, durch ein und dieselbe Structurformel ausgedrückt werden, sind Butylene noch auf andere Weise bereitet worden; zur Beurtheilung ihrer Constitution besitzen wir aber entweder mangelhafte Andeutungen, oder diese fehlen vollständig.

De Luynes **) erhielt Butylen beim Behandeln des Jodbutyls aus Erythrit mit weingeistiger Kalilauge oder Silberacetat. Es siedet bei $+3^{\circ}$, durch Verbindung desselben mit

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 660.

) Dasselbst **2, 660.

***) Diese Annales **101**, 249.

†) Dasselbst **93**, 110.

††) Dasselbst **93**, 111.

†††) Dasselbst **93**, 118.

*) Dasselbst **93**, 112.

) Dasselbst **129, 200 und **133**, 274.

JH wird ein Jodür erhalten, das in jeder Beziehung mit dem Jodbutyl aus Erythrit identisch ist. Die Bromverbindung dieses Kohlenwasserstoffs siedet bei 158° .

E. T. Chapman *) stellte einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Butylens dar, indem er Zinkäthyl auf Bromvinyl einwirken liefs. Dieser Kohlenwasserstoff siedet zwischen 12 und 14° , hat das spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0,739$ und bildet mit Brom eine Verbindung, deren Siedepunkt zwischen 158 und 160° liegt.

Das von Würtz **) mittelst der Reaction des Zinkmethyls auf Jodallyl dargestellte Methylallyl liefert ein Bromür, das zwischen 156 und 159° (bei $754,9$ MM.) siedet und das spec. Gewicht bei 0° von $1,8299$ bis $1,8119$ hat. Das Methylallyl selbst, durch Natrium aus der Bromverbindung ausgeschieden, siedet bei -4 bis $+8^{\circ}$ und liefert durch Verbindung mit JH Jodwasserstoffbutylen, dessen Siedepunkt zwischen 116 und 118° liegt und dessen spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 1,643$ ist.

Nach den Angaben von Lieben ***) wird bei der Einwirkung von Silberacetat und Eisessig auf das von ihm synthetisch hergestellte Jodür des Methyläthylcarbinols neben essigsaurem Butyl Butylen erhalten, welches bei $+1^{\circ}$ ($741,4$ MM.) siedet und mit JH das Jodanhydrid des secundären Butylalkohols liefert. Diesem Kohlenwasserstoff entspricht ein Bromür mit dem Siedepunkte 159° und ein Chlorhydrin, das durch Verbindung mit ClHO erhalten wird und zu Methyläthylcarbinol reducirt werden kann.

Würtz †) wiederholte die Reaction von Chapman

*) Diese Annalen **144**, 255.

) Dasselbst **144, 234.

***) Dasselbst **150**, 108 und **151**, 121.

†) Dasselbst **152**, 21.

und gelangte dabei zu abweichenden Resultaten. Nach seinen Angaben siedet das Bromäthylvinyl zwischen 165,6 und 166° (755,5 MM.) und hat das spec. Gewicht bei 0° = 1,876.

Der Kohlenwasserstoff, aus der Bromverbindung durch Natrium rein dargestellt, siedet bei — 5° (758 MM.), liefert mit Brom die ursprüngliche Verbindung und mit JH das Jodür des Methyläthylcarbinols.

Endlich erhielten einerseits einer von uns in Gemeinschaft mit M. Saytzeff *) und andererseits Lieben und Rossi **) Butylen aus normalem Butylalkohol; dasselbe liefert mit JH das Jodür des Methyläthylcarbinols und bei der Einwirkung von ClHO ein Chlorhydrin, welches zu Methyläthylcarbinol reducirt wird.

Schon bei einem flüchtigen Ueberblick der Eigenschaften dieser angeführten Butylene fällt es nicht schwer, zu der Ueberzeugung zu gelangen, daß sie alle isomer sind mit dem Kohlenwasserstoff :

Besonders scharf drückt sich ihre Eigenthümlichkeit durch die Umwandlung in das Methyläthylcarbinol aus, während aus dem Butylen

entweder Trimethylcarbinol, oder der Gährungsalkohol erhalten wird.

Was jedoch ihre Identität oder Isomerie untereinander anlangt, so darf man mit viel Wahrscheinlichkeit annehmen,

*) Journal für praktische Chemie, N. F. 3, 88.

**) Diese Annalen 156, 166.

dafs die aus Erythrit und Methyläthylcarbinol dargestellten Kohlenwasserstoffe, wie auch das Methylallyl identisch unter einander und isomer mit Aethylvinyl sind. Ob das Butylen aus dem normalen Butylalkohol mit einem der genannten Kohlenwasserstoffe identisch sei und mit welchem, diese Frage zu entscheiden fehlten bisher die Thatsachen.

Da die Theorie für die Butylene drei isomere Fälle voraussagt, so bleiben für die letzterwähnten Kohlenwasserstoffe nur die zwei folgenden Formeln übrig :

Jetzt fragt es sich, durch welche von diesen Formeln wird die Structur dieser Butylene ausgedrückt?

Die bis jetzt vorhandenen Thatsachen können eine positive Antwort auf diese Frage nicht liefern. Es ist nur bekannt, dafs alle diese Butylene in Methyläthylcarbinol umgewandelt werden können, was der Theorie nach für die Kohlenwasserstoffe von beiderlei Constitution denkbar ist.

Durch Berücksichtigung der Entstehungsweise wäre es möglich, die Constitutionsformel für Methylallyl und Aethylvinyl aufzustellen, da die Structur der Verbindungen, aus welchen sie hergestellt werden, bekannt ist; hierbei jedoch stöfst man auf den störenden Umstand, dafs bei der Entstehung des einen von ihnen eine Umlagerung Platz findet, denn ihrer Bildung nach müßten die beiden Butylene identisch sein, während sie in Wirklichkeit nur isomer sind.

Andererseits läßt sich die Constitution des Butylens aus dem normalen Butylalkohol, aus der Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Ausscheidung des JH aus den Jodüren primärer Alkohole ableiten. Wenn mit dem Jod der Wasserstoff von

einem Kohlenstoffatom losgelöst wird, welches dem an Jod gebundenen benachbart ist, so ergibt sich für dieses Butylen folgende Structurformel :

Jedoch kann diese Ableitung nicht als Stütze bei der Beurtheilung der Constitution anderer Butylene dienen, da wir bis jetzt nicht wissen, mit welchen von diesen letzteren der Kohlenwasserstoff aus dem normalen Butylalkohol identisch ist.

Als Material zur Darstellung des Butylens diente der normale Butylalkohol, welcher durch Reduction des Butyrylchlorids erhalten war *). Der Alkohol wurde durch gasförmigen JH in das entsprechende Jodid übergeführt, welches durch alkoholische Kalilauge auf die von einem von uns in Gemeinschaft mit M. Saytzeff beschriebene Art zersetzt wurde **). In dieser Weise wurden 610 Grm. Jodür vom Siedepunkt 125 bis 130° verarbeitet. Bei dieser Darstellung haben wir beobachtet, daß es weit vortheilhafter ist, das Jodür in geringen Portionen zu verarbeiten, nämlich nicht mehr als 100 Grm. auf ein Mal, da die Ausbeute an Butylen bei Verwendung größerer Quantitäten bedeutend geringer ausfiel.

Das dargestellte Butylen wurde unmittelbar in die Bromverbindung übergeführt, zu welchem Zwecke es nach dem Waschen mit Wasser aus dem zu seiner Bereitung dienenden

*) Journal für praktische Chemie, N. F. 3, 82.

**) Dasselbst 3, 86.

Apparate in einen umfangreichen Kolben, der Brom enthielt, geleitet wurde. Die Fixirung des Broms an Butylen war von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet, so daß wir genöthigt waren, den Kolben während der Reaction durch kaltes Wasser abzukühlen.

Der neben Butylen entstehende Butyläthyläther wurde von neuem mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt, das Jodid in Butylen umgewandelt und dieses wieder in die Bromverbindung übergeführt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operationen erhielten wir 243 Grm. Butylenbromür.

Das Butylenbromür wurde mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali und sodann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der bei weitem größte Theil ging zwischen 160 und 170° über; die höher und niedriger siedenden Portionen waren sehr unbedeutend. Beim Fractionen der Portion 160 bis 170° gelang es uns, in kurzer Zeit eine Flüssigkeit auszuschcheiden, welche constant bei 164 bis 165° *) unter 757,5 MM. Druck bei 0° siedete.

Die Analyse dieser Portion lieferte Resultate, welche sehr gut mit der Zusammensetzung des Butylenbromürs stimmen :

1,3855 Grm. gaben 2,422 BrAg, was 74,3 pC. entspricht. Der Theorie nach müßte man 74,07 pC. Br erhalten.

Das Butylenbromür ist eine farblose Flüssigkeit, welche charakteristisch, etwas süßlich riecht. Während der Destillation wird es zum Theil unter Austritt von Bromwasserstoff zersetzt. Die Bestimmung des spec. Gewichts lieferte folgende Resultate :

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 80°, die Temperatur beim Destillirgefäße war 62°.

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
„ „ Brombutylens bei 0°	1,855 „
„ „ „ „ 20°	1,825 „
Spec. Gewicht bei 0°	1,8503.
„ „ „ 20°, auf Wasser bei 0° bezogen	1,8204.
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 20°	0,00082.

Um Butylglycol zu erhalten, wurde das Bromür vorerst in die Essigsäureverbindung übergeführt, welche sodann mit Kalihydrat oder mit Aetzbaryt zersetzt wurde.

Zur Darstellung des Essigäthers wurde das Bromür mit Silberacetat und Eisessig in einem Kolben, der mit Rückfluskühler versehen war, auf dem Wasserbade 30 Stunden lang erhitzt. Das Product der Reaction wurde mit wasserfreiem Aether extrahirt und nachdem der letztere abdestillirt war der Destillation unterworfen. Die höher als 140° siedende Portion wurde verseift.

Das zur Verseifung verwendete Aetzkali wurde zuvor geschmolzen und gepulvert und sodann in kleinen Portionen zum Essigäther hinzugesetzt. Nach jedesmaligem Hinzusetzen wurde die Mischung sorgfältig umgerührt. Der Butylglycol wurde aus demselben Kolben, in welchem die Reaction vollführt war, abdestillirt und sodann der Fractionirung unterworfen. Der Haupttheil ging zwischen 190 und 193° über; aus 190 Grm. Brombutylen erhielten wir 8 Grm. des Products mit diesem Siedepunkte.

Die Verseifung mit Aetzbaryt wurde auf folgende Weise ausgeführt. Zu dem mit Wasser verdünnten Essigäther wurde unter fortwährendem Umrühren Aetzbaryt in kleinen Portionen bis zu stark alkalischer Reaction hinzugesetzt und alsdann etwa 24 Stunden lang auf einem Wasserbade erhitzt. Schwand die alkalische Reaction, so setzten wir neue Quantitäten Aetzbaryt hinzu und erhitzen die Mischung von Neuem. Nachdem die Reaction zu Ende geführt war, wurde der Inhalt

des Kolbens in Alkohol eingetragen. Die alkoholische Lösung wurde abfiltrirt, mit CO_2 gesättigt, wiederum filtrirt und so- dann der Fractionirung unterworfen. Aus 50 Grm. Brom- butylen erhielten wir 4 Grm. Butylglycol mit dem Siede- punkte 190 bis 193°. Die Verseifung mittelst Aetzbaryts liefert sonach eine etwas bessere Ausbeute.

Der Butylglycol ist eine dickflüssige, farblose Substanz, mit süßlichem, etwas brennendem und aromatischem Ge- schmack. Er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sein Siedepunkt liegt bei 191 bis 192°, Barometerstand 747,1 MM. bei 0° *). Die Bestimmung des spec. Gewichts lieferte fol- gende Resultate :

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
" " Butylglycols bei 0°	1,0215 "
" " " " 17,5°	1,0085 "
Spec. Gewicht bei 0°	1,0189.
" " " 17,5° auf Wasser von 0° bezogen	1,0059.
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 17,5°	0,00073.

Die Analyse lieferte Resultate, welche gut mit der Zu- sammensetzung des Butylglycols stimmen.

0,194 Grm. Substanz lieferten 0,3775 CO_2 und 0,1955 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	53,33	53,06
H	11,11	11,19.

Die Oxydation des Butylglycols mit Salpetersäure, be- sonders beim Erwärmen, geht ziemlich energisch vor sich, wobei beinahe ausschliesslich Oxalsäure erhalten wird. Des- halb wurde ein Oxydationsversuch folgendermassen ver- anstaltet. Auf je 1 Theil Butylglycol wurden 2 Theile Sal- petersäure von 1,3 spec. Gewicht und 3 Theile Wasser ge- nommen. Nachdem der Glycol mit Wasser vermischt war,

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 40°, die Tem- peratur beim Destillirgefässe war 55°.

wurde er in eine Probirrhöhre gegossen und sodann vorsichtig die Salpetersäure darunter geschichtet. Alsdann wurde die Probirrhöhre eine Zeitlang in einem mit Wasser angefüllten Glase stehen gelassen. Die Reaction begann kurz darauf, was an dem Braunwerden der sich berührenden Schichten wahrgenommen wurde und ging ziemlich ruhig in nicht mehr als 24 Stunden zu Ende. Kohlensäure wurde dabei nicht entwickelt, das vorgeschlagene Barytwasser blieb beinahe vollkommen klar. Nachdem die Reaction ihr Ende erreicht hatte, wurde die Mischung aus der Probirrhöhre in eine Schale gegossen und unter die Glocke über Schwefelsäure und ungelöschten Kalk gestellt. Die nach Verflüchtigung der Salpetersäure und des Wassers zurückgebliebene stark saure und etwas gelblich gefärbte syrupartige Masse wurde mit Wasser verdünnt und mit CO^2Ca neutralisirt. Die Lösung der Kalksalze wurde auf einem Wasserbade concentrirt und sodann mit Alkohol behandelt, wobei ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser aufgelöst und die Lösung in den Exsiccator gestellt. Das Kalksalz hinterblieb in Form einer syrupartigen Masse, in welcher nach Verlauf einiger Zeit undeutliche Krystallisation wahrgenommen wurde. Dieses Salz wurde mit Alkohol extrahirt und nach dem Trocknen bei 110° der Analyse unterworfen :

0,3365 Grm. der Substanz gaben 0,2275 SO^2Ca , was 19,88 pC. Ca entspricht.

Diese Kalkbestimmung weist darauf hin, daß ein Gemisch von Kalksalzen der Glycol- und Glyoxylsäure vorliegt.

		Berechnet	
	Gefunden	für $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3\text{)}^2\text{Ca}$	für $\{(\text{C}^2\text{HO}^3)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}\}$
Ca	19,88	21,05	18,02.

Das von der Analyse übriggebliebene Kalksalz wurde in das Zinksalz umgewandelt; zu diesem Zwecke wurde es

durch Oxalsäure zersetzt und die dabei in Freiheit gesetzte Säure mit CO^2Zn neutralisirt. Da es uns nicht gelang, dieses Salz zu krystallisiren, so wurde es in einer geringen Quantität Wasser aufgelöst und durch Alkohol gefällt, der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt:

0,2036 Grm. des Salzes lieferten 0,0965 ZnO , was 38,03 pC. Zn entspricht.

		Berechnet	
Gefunden		für $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8\text{Zn}$	für $\{(\text{CHO}^2)^2\text{Zn} + \text{ZnH}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}\}$
Zn	38,08	30,23	37,67.

Der Mehrgehalt an Zink erklärt sich vielleicht dadurch, daß sich unter diesen Umständen ein basisches Zinksalz der Glycolsäure absetzte.

Um festzustellen, daß hier in der That ein Gemisch von Salzen der Glycol- und Glyoxylsäure vorlag, wäre es freilich wünschenswerth gewesen, diese Mischung durch Kochen mit Aetzkalk in das reine Glycolsäuresalz überzuführen; da aber aller Vorrath verbraucht war, so waren wir nicht im Stande, diesen Versuch zu veranstalten. Uebrigens spricht für die Richtigkeit unserer Schlusfolgerung, wie es uns scheint, der Umstand, daß es uns gelang, wie weiter unten gezeigt wird, aus der nach der Abscheidung des obengenannten Salzes durch Alkohol resultirenden alkoholischen Mutterlauge reines Glycolsäuresalz herzustellen.

Da bei der Oxydation des Butylglycols die Entstehung von α -Oxybuttersäure erwartet wurde, welche als Kalksalz nach der vor einem von uns in Gemeinschaft mit G. Wagner gemachten Erfahrung in der genannten alkoholischen Mutterlauge zu suchen war, so wurde diese letztere auf folgende Weise behandelt. Der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst und durch Oxalsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wurde mit CO^2Zn neutralisirt und die auf dem Wasserbade concentrirte Lösung in den Exsiccator gebracht. Nachdem das Wasser verdampft

war, zeigte sich jedoch keine Spur der erwarteten Krystallisation; es blieb ein dickflüssiger Syrup zurück. Um aus diesem für die Analyse geeigneteren Körper zu gewinnen, wurde er mit Kalkwasser behandelt. Alsdann wurde die Lösung filtrirt, das Filtrat mit CO_2 behandelt, bis zur Trockne eingedampft und der Niederschlag mit heissem Alkohol extrahirt. Die weingeistige Lösung enthielt nichts als ein wenig salpetersaures Calcium. Das in Alkohol unlösliche Salz wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung im Exsiccator überlassen. Das hierbei erhaltene Salz erlangte schon die Fähigkeit nadelförmig zu krystallisiren. Es wurde bei 110° getrocknet und analysirt; die Resultate stimmen gut mit der Zusammensetzung des glycolsauren Calciums:

0,2205 Grm. lieferten 0,158 SO^4Ca , was 21,07 pC. Ca entspricht; die Theorie verlangt 21,05 pC. Ca.

Aus den angeführten Resultaten tritt folglich klar hervor, dafs unter den gegebenen Oxydationsverhältnissen keine α -Oxybuttersäure gebildet wird. In der Voraussetzung, dies rühre von einem Ueberschufs und der Concentration der Salpetersäure her, unternahmen wir einen neuen Versuch unter etwas modificirten Bedingungen.

Auf 1 Theil Glycol wurden 1 Theil Salpetersäure und 2 Theile Wasser genommen. Die Reaction selbst und das Verdampfen der Salpetersäure wurden in derselben Weise, wie bei dem vorhergehenden Versuche, vorgenommen. Die nach dem Abdunsten der Salpetersäure resultirte syrupartige Flüssigkeit wurde mit CO_2Ca neutralisirt und die concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit Alkohol behandelt, wobei nur ein sehr unbedeutender Niederschlag entstand. Das in der weingeistigen Mutterlauge enthaltene Kalksalz wurde in das Zinksalz übergeführt. Die Lösung des Zinksalzes im Exsiccator eingedunstet hinterliefs eine syrupartige Masse, in

welcher nur eine sehr geringe Zahl kleiner, der Gestalt nach dem α -oxybuttersauren Zink ähnlichen Krystalle zu bemerken war.

Nachdem die Krystalle mechanisch abgeschieden waren, wurde das syrupartige Salz mit Kalkmilch gekocht, die Lösung mit CO_2 behandelt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch heißen Alkohol extrahirt. Das im letzteren ungelöst gebliebene Salz wurde in das Zinksalz übergeführt, welches ebenfalls mit heißem Alkohol behandelt und alsdann der Krystallisation aus einer wässerigen Lösung überlassen wurde.

Das Salz wurde in Form einer krystallinischen Rinde, in der mit Hülfe einer Loupe Nadeln bemerkt wurden, erhalten. Die Analyse lieferte Resultate, welche gut mit der Zusammensetzung des glycolsauren Zinks übereinstimmen :

0,0875 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0635 ZnO , was 30,72 pC. Zn entspricht. Der Theorie gemäß mußte 30,23 pC. Zn erhalten werden.

Aus unseren Versuchen über die Oxydation des Butylglycols mittelst Salpetersäure folgt also, daß α -Oxybuttersäure wenn überhaupt doch nur in sehr geringer Quantität gebildet wird; als Hauptproducte der Reaction hingegen treten Glycol- und Glyoxylsäure auf. Dieses Resultat scheint der theoretisch abgeleiteten Structurformel des Butylens aus dem normalen Butylalkohol zu widersprechen; es ist jedoch zu beachten, daß, wie Würtz gezeigt hat, der wahre Homologe unseres Glycols, der Propylglycol, bei der Oxydation mit Salpetersäure, gleichfalls keine entsprechende Milchsäure liefert. Bekanntlich werden auch aus dem Butylglycol von Würtz und dem Amylglycol von Flavitzky bei der Oxydation mit Salpetersäure die correspondirenden Säuren der Milchsäurereihe nur in sehr unbedeutender Menge erhalten.

Auf diese Weise gelangt man, wenn man die beschriebenen Eigenschaften des Butylenbromürs aus dem normalen Butylalkohol betrachtet, zu der Ueberzeugung seiner Identität mit Bromäthylvinyl und seiner Isomerie mit der Bromverbindung des Butylens aus Methyläthylcarbinol. Diefs weist darauf hin, daß bei der Bildung des Methylallyls eine Umlagerung stattfindet und daß die Butylene aus dem Butylalkohol und aus dem Methyläthylcarbinol mit einander nicht identisch sind, und daß folglich die Ausscheidung des JH aus dem Jodür des secundären Butylalkohols in der von dem einen von uns angedeuteten Richtung vor sich geht.

16. Versuch zur Darstellung von secundärem Alkohol mit den Radicalen Aethyl und Allyl;

von J. Kanonnikoff und Alexander Saytzeff.

(Vorläufige Mittheilung.)

Um einen secundären Alkohol mit den Radicalen Aethyl und Allyl zu erhalten, reagierten wir mit Zink auf eine Mischung von Jodallyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther. Nach Zersetzung des erhaltenen Products durch Wasser erhielten wir eine bedeutende Quantität von alkoholischer Flüssigkeit, die sich jedoch nicht als Aethylallylcarbinol erwies, sondern als Diallylcarbinol, was durch Analysen des Alkohols und des entsprechenden Essigäthers bewiesen wurde. Eine genaue Erforschung der Eigenschaften des erhaltenen Alkohols wird demnächst publicirt werden.