

genannten Zwecken zu benutzen, so war eine frühere Publication derselben ausgeschlossen. Ich sehe mich zu dieser Bemerkung veranlasst, um zu constatiren, dass die Untersuchung vier Monate früher beendet war, als R. Hirsch seine Mittheilungen „Ueber das Chinonchlorimid“ (Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 1901) veröffentlichte, auf welche Hr. Andresen bei der Abfassung seiner Abhandlung selbstverständlich keine Rücksicht nehmen konnte.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium,  
Anfang Januar 1881.

R. Schmitt.

## Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

### 3. Ueber die $\beta$ -Dipropyl- und $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kalium;

von

Alexius Schirokoff.

Da bis jetzt über das Verhalten bei der Oxydation der Kohlenstoffverbindungen mit dem Radical „Allyl“ sehr wenige Angaben vorliegen, so war es nicht von geringem Interesse, die Oxydationsproducte der in gleicher Weise, wie das Allyldimethylcarbinol der Herren M. und A. Saytzeff<sup>1)</sup> dargestellten tertiären Alkohole kennen zu lernen. Auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter dessen Leitung unternahm ich eine Reihe von Untersuchungen in der Absicht, zu ermitteln, ob die Oxydation der Alkohole mit dem Radical „Allyl“ an der Stelle der doppelten Bindung für allgemein richtig gehalten werden könne. — Aus

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **185**, 151.

dem von M. und A. Saytzeff bei der Oxydation von Allyldimethylcarbinol erhaltenen Resultaten könnte man den Schluss ziehen, dass beim ähnlichen Prozesse sowohl das Allyldipropylcarbinol, als auch das Allyldiäthylcarbinol die mit der Oxyvaleriansäure analogen Oxysäuren geben würden. Da aber der Versuch gezeigt hat, dass beim Anwenden des Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure weder Allyldipropylcarbinol<sup>1)</sup>, noch Allyldiäthylcarbinol<sup>2)</sup> Oxysäuren geben, so wählte ich ein anderes Oxydationsmittel, und zwar übermangansaures Kalium.

Oxydation des Allyldipropylcarbinols. Die zur Reaction angewandte Menge von übermangansaurem Kali wurde nach dem Verhältniss von 1 Mol. Alkohol zu 4 At. Sauerstoff berechnet, so dass auf je 10 Grm. Alkohol 27 Grm.  $\text{KMnO}_4$  und 540 Grm. Wasser genommen wurden.

Die wässrige Lösung des Chamäleons und den zu oxydirenden Alkohol brachte ich in einen geräumigen Kolben, welcher, mit Eiswasser abgekühlt, während 24 Stunden stehen gelassen wurde. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt, um die Reaction zu beschleunigen, gut umgerührt und vom Manganhyperoxyd abfiltrirt. Das Verschwinden der violetten Farbe der Flüssigkeit zeigte die Beendigung der Reaction an.

Um die flüchtigen Producte zu erhalten, destillirte ich von dem Filtrate nur ein wenig ab. Das Destillat wurde mit Pottasche behandelt, in Folge dessen sich Oeltropfen aus demselben abschieden, welche den eigenthümlichen Geruch des Butyrons verbreiteten. Leider konnte das letztere wegen der geringen Menge des erhaltenen Oels nicht auf eine genauere Weise nachgewiesen werden.

Nach Entfernung der flüchtigen Producte wurde die Flüssigkeit stark eingengt und mit Schwefelsäure behandelt, wobei sich eine grosse Menge  $\text{CO}_2$  entwickelt. Behufs der Gewinnung der flüchtigen Säuren wurde der grösste Theil der Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das auf diese

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 109.

<sup>2)</sup> Das. 196, 113.

Weise erhaltene Destillat reagirte schwach sauer und erforderte zu seiner Sättigung nur eine geringe Menge Natriumcarbonat. Das Natriumsalz der flüchtigen Säuren wurde in das Silbersalz übergeführt, welches sich beim Stehen im Exsiccator in Folge der fortschreitenden Ausscheidung metallischen Silbers mehr und mehr schwärzte. Nach dem Verdunsten des Wassers, welches das Salz in Lösung hielt, blieb nur ein unbedeutender Rückstand zurück. Es waren also auf solche Weise unter den flüchtigen Säuren der Oxydationsproducte des Allyldipropylcarbinols nur Spuren einer flüchtigen Säure, wahrscheinlich der Ameisensäure, nachweisbar.

Der durch das Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether behandelt. Nach Entfernung des Aethers erhielt man eine syrupartige, etwas gefärbte Masse, in welcher stellenweise Krystallgruppen wahrzunehmen waren. Diese Masse wurde in warmem Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kalk gesättigt und der flüssige Theil vom Niederschlage abfiltrirt. Da ich vermuthete, dass das Calciumsalz in Wasser schwer löslich ist, so behandelte ich den Rückstand mit Essigsäure, in welcher nur ein geringer Theil desselben sich löste. Die übrig gebliebene Masse wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt und das abgeschiedene Calciumsalz nach dem Auswaschen bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,611 Grm. des Calciumsalzes lieferten 0,566 Grm.  $\text{CaSO}_4$ , entsprechend 27,24% Ca.

Dieser Calciumgehalt steht am nächsten der Menge des Calciums im oxalsauren Kalk:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , welcher 27,39% enthält.

Aus dem in Wasser löslichen Calciumsalze wurde die freie Säure gewonnen. Sie ist eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, in welcher selbst nach langem Stehen im Exsiccator keine Spur von Krystallisation zu bemerken war; sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, in Wasser selbst beim Sieden nur schwer auf, indem sie in Form schwerer Oel-

tropfen auf dem Boden des Gefässes liegen bleibt. Alle Salze wurden mittelst der Carbonate hergestellt.

Das Kalium-, Natrium- und Lithiumsalz sind in Wasser sehr leicht lösliche, nicht krystallisirende Syrupe.

Das Bariumsalz,  $(C_9H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$ , scheidet sich aus der Lösung beim Stehen im Exsiccator als eine Kruste ab. 100 Thle. Lösung enthalten bei  $20^\circ$  8,54 Thle. dieses Salzes (2,7760 Grm. von der Kruste getrennte Lösung gaben 0,1145 Grm.  $BaSO_4$ , was 0,2373 Grm.  $(C_9H_{17}O_3)_2Ba$  entspricht. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,0985 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,003 Grm.  $H_2O$ .

II. 0,2655 Grm. des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0,129 Grm.  $BaSO_4$ .

	Berechnet für		Gefunden.	
	$(C_9H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$	$(C_9H_{17}O_3)_2Ba$	I.	II.
$H_2O$	3,59 %	—	3,04	—
Ba	— „	28,36	—	28,56

Das Calciumsalz,  $(C_9H_{17}O_3)_2Ca + H_2O$ , wird auch als eine glänzende Kruste erhalten. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0,2705 Grm. des Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,013 Grm.  $H_2O$  und gaben 0,093 Grm.  $CaSO_4$ .

	Berechn. für $(C_9H_{17}O_3)_2Ca + H_2O$ .	Gefunden.
$H_2O$	4,45 %	4,80 %
Ca	9,90 „	10,11 „

Das Magnesiumsalz ist nach seinem Aussehen dem Calciumsalze sehr ähnlich und löst sich leicht in Wasser, wie in Alkohol. — Das Kobaltsalz ist in Wasser schwer löslich. Aus heiss gesättigter Lösung scheidet es sich als ein voluminöser Niederschlag ab. — Das Zink- und Cadmiumsalz scheiden sich als Kruste ab. — Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich und sieht pflasterartig aus. 100 Thle. Lösung enthalten bei  $19,5^\circ$  1,59 Thle. dieses Salzes (0,629 Grm. gesättigter Lösung gaben 0,0055 Grm.  $PbSO_4$ , was 0,01 Grm.  $(C_9H_{17}O_3)_2Pb$  entspricht. — Das Kupfersalz scheidet sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in schweren grünen Tropfen ab, welche zum Auflösen eine grosse

200 Schirokoff: Ueber die  $\beta$ -Dipropyl-

Quantität Wasser fordern. Beim langsamen Eindampfen der Lösung im Exsiccator erhält man eine dicke, zähe Masse, welche schwer trocknet, weshalb dieselbe bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,1115 Grm des Salzes gaben 0,0215 Grm. CuO.

Berechnet für $(C_9H_{17}O_3)_2Cu$ .		Gefunden.
Cu	15,50 %	15,40 %

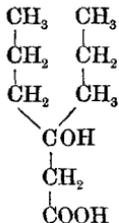
Das Mangansalz stellt eine glasförmige Masse dar, welche mit rotirender Bewegung in Wasser sich auflöst. — Das Wismuthsalz ist ein dicker Syrup. — Das Silbersalz krystallisirt in kleinen, prismatischen Krystallen, welche zu kleinen Kugeln vereinigt sind. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,522 Grm. des Silbersalzes gaben 0,199 Grm. metallisches Silber.

II. 0,1285 Grm. des Silbersalzes gaben 0,049 Grm. metall. Silber.

		Gefunden.	
Berechnet für $C_9H_{17}O_3Ag$ .		I.	II.
Ag	38,43 %	38,12	38,13

Nach den Analysen des Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalzes kommt der nicht flüchtigen Säure aus dem Allyldipropylcarbinol die Formel  $C_9H_{18}O_3$  zu. Die Gegenwart dieser Säure unter den Oxydationsproducten des Allyldipropylcarbinols spricht zu Gunsten der Ansicht, dass das Zerfallen des Alkohols in gleicher Weise, wie bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols an der Stelle der doppelten Bindung stattfindet. — Nach der Synthese des Allyldipropylcarbinols zu urtheilen, müsste bei der Oxydation desselben eine Oxysäure von der Zusammensetzung:



erhalten werden. Diese Säure könnte als  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure bezeichnet werden.

Oxydation des Allyldiäthylcarbinols. Zur Oxydation wurden auf je 10 Grm. Alkohol 40 Grm.  $\text{KMnO}_4$  und 800 Grm. Wasser genommen. Die Oxydation wurde in gleicher Weise wie diejenige des Allyldipropylcarbinols ausgeführt. Nach der Trennung des Braunsteins wurde ein Theil des Filtrates, um die flüchtigen Producte zu gewinnen, abdestillirt. Aus dem mit Pottasche behandelten Destillate schieden sich einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit ab, die deutlich nach einem Keton roch. Dieses Oel gab, mit Natriumbisulfit behandelt, eine krystallinische Doppelverbindung, welche wahrscheinlich die des Diäthylketons sein wird.

Die nach Entfernung der flüchtigen Producte rückständige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure, wobei sich grosse Mengen Kohlensäure entwickelten, behandelt und der Destillation unterworfen. Das auf diese Weise gewonnene und nur Spuren einer Säure enthaltende Destillat reagirte schon nach Zusatz einiger weniger Tropfen einer Sodalösung alkalisch, weshalb es nicht weiter untersucht wurde.

Der flüssige Rückstand wurde mit Aether behandelt. Nach dem Entfernen des letzteren blieb eine dicke bräunliche, mit Krystallen von Oxalsäure vermischte Flüssigkeit zurück, welche, nachdem sie sich in Wasser unter Erwärmung aufgelöst hatte, mit Calciumcarbonat gesättigt wurde. Das in Wasser lösliche Calciumsalz wurde abfiltrirt, der Niederschlag aber mit Salzsäure behandelt. Aus der salzsauren Lösung wurde das Calciumsalz durch Ammoniak ausgeschieden, mit Wasser ausgewaschen, bei  $100^\circ$  getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,386 Grm. des Calciumsalzes gaben 0,358 Grm.  $\text{CaSO}_4$ , entspr. 27,27 % Ca.  $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  enthält 27,39 % Ca.

Aus dem löslichen Calciumsalze wurde durch Schwefelsäure und nachheriges Extrahiren mit Aether eine Säure gewonnen, welche beim Stehen im Exsiccator das Aussehen eines dicken, schwach braun gefärbten, sich zur Krystalli-

sation neigenden Syrups annahm. Um die Säure zu reinigen, wurde sie in das Bleisalz übergeführt. Aus den zwischen Fließpapier abgepressten Krystallen dieses Salzes wurde die freie Säure durch Schwefelsäure ausgeschieden und mit Aether extrahirt. — Beim Stehen im Exsiccator krystallisirt sie in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche zwischen  $38^{\circ}$ — $39^{\circ}$  schmelzen.<sup>1)</sup> Die geschmolzene Säure hat grosse Neigung, bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig zu bleiben. Sie löst sich in Aether und Alkohol leichter, als in Wasser; genügt letzteres nicht zur Auflösung, so bleibt die Säure als Oel zurück. Ihre unten erwähnten Salze wurden durch Sättigen derselben mit Carbonaten dargestellt.

Das Kaliumsalz ist ein dicker Syrup, aus welchem sich beim langen Stehen feine, federförmige Krystalle abcheiden. Selbst nach einmonatlichem Stehen im Exsiccator war der Syrup nicht vollständig erstarrt. — Das Natrium- salz ist ein dicker Syrup, welcher nicht fest wird. — Das Lithiumsalz,  $C_7H_{13}O_3Li + H_2O$ , scheidet sich wie aus wässriger, so auch aus alkoholischer Lösung in glänzenden Blättchen ab, welche zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,351 Grm. des Salzes erlitten beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  einen Gewichtsverlust von 0,039 Grm.

2) 0,192 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,068 Grm.  $Li_2SO_4$ .

3) 0,120 " " " " " 0,042 " "

	Berechnet für		Gefunden.		
	$C_7H_{13}O_3Li + H_2O$	$C_7H_{13}O_3Li$	I.	II.	III.
$H_2O$	10,58 %	—	11,11	—	—
Li	— „	4,60	—	4,50	4,45

Das Bariumsalz,  $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$ , scheidet sich beim langsamen Eindampfen in weissen, glänzenden Krusten aus, welche aus feinen, zu kugelförmigen Aggregaten

<sup>1)</sup> Die von mir früher (Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2375) gemachte Angabe, dass der Schmelzpunkt der  $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure bei  $71^{\circ}$ — $73^{\circ}$  liegt, beruht auf Irrthum.

vereinigten, nur unter dem Mikroskop sichtbaren Nadeln bestehen. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

- 1) 0,192 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0165 Grm. H<sub>2</sub>O.
- 2) 0,1755 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,096 Grm. SO<sub>4</sub>Ba.

Berechnet für			
(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba + 2H <sub>2</sub> O	(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden.	
H <sub>2</sub> O	7,77 %	—	8,59
Ba	— „	32,32	32,16

Das Calciumsalz, (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + H<sub>2</sub>O, scheidet sich in glänzenden Krusten aus. Die Analyse dieses Salzes ergab Folgendes:

- 1) 0,424 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0175 Grm. H<sub>2</sub>O.
- 2) 0,4065 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,169 Grm. CaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für			
(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca + H <sub>2</sub> O	(C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca	Gefunden.	
H <sub>2</sub> O	5,11 %	—	4,12
Ca	— „	12,12	12,22

Das Magnesiumsalz sieht wie Calciumsalz aus. — Das Zinksalz scheidet sich als weisse Kruste aus. — Das Cadmiumsalz wird erhalten als weisse, an der Luft zerfliessliche Masse, welche die Consistenz von Wachs hat.

Das Bleisalz, (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb + 2H<sub>2</sub>O, krystallisirt in grossen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche an trockner Luft ihr Krystallwasser theilweise verlieren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. 100 Thle. Lösung enthalten bei 18,5° 6,49 Thle. des Salzes. (2,0855 Grm. Lösung gaben 0,134 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes und 0,082 Grm. PbSO<sub>4</sub>.) Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

- 1) 0,1345 Grm. des zwischen Fliesspapier abgepressten Salzes gaben 0,077 Grm. PbSO<sub>4</sub>.
- 2) 0,307 Grm. des bei 110° getr. Salzes gaben 0,1875 Grm. PbSO<sub>4</sub>.
- 3) 0,134 „ „ „ „ „ „ „ 0,082 „ „

	Berechnet für		Gefunden.		
	$(C_7H_{13}O_3)_2Pb + 2H_2O$	$(C_7H_{13}O_3)_2Pb$	I.	II.	III.
Pb	38,83 %	—	39,11	—	—
Pb	— „	41,80	—	41,95	41,80

Das Kupfersalz,  $(C_7H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$ , krystallisirt beim langsamen Eindampfen im Exsiccator in sechskantigen Prismen mit basischem Pinakoid. Dieses Salz hat die Eigenschaft, beim schnellen Eindampfen der wässrigen Lösung zu einer auf dem Gefässboden sich abscheidenden öartigen Masse zu schmelzen, welche im Wasserüberschuss sich wieder auflöst, und giebt beim langsamen Verdunsten blau gefärbte Krystalle. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 1,368 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,266 Grm.  $H_2O$ .

2) 0,331 Grm. des bei  $100^\circ$  getr. Salzes gaben 0,0735 Grm.  $CuO$ .

	Berechnet für		Gefunden.	
	$(C_7H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$	$(C_7H_{13}O_3)_2Cu$	I.	II.
$H_2O$	20,29 %	—	19,44	—
Cu	— „	17,96	—	17,72

Das Mangansalz trocknet beim langen Aufbewahren im Exsiccator zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse, die sich im Wasser mit rotirender Bewegung löst. — Das Kobaltsalz wird beim Aufbewahren im Exsiccator als eine rosenroth gefärbte, an der Luft zerfliessliche Masse erhalten, welche beim Erwärmen auf  $100^\circ$  unter Schwarzwerden sich zersetzt und in Wasser mit rotirender Bewegung sich auflöst. — Das Wismuthsalz erscheint als ein dicker, durchsichtiger, farbloser Syrup, welcher sogar nach einmonatlichem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

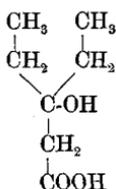
Das Silbersalz krystallisirt beim langsamen Eindampfen über Schwefelsäure in feinen Nadeln, welche zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,117 Grm. des Salzes gaben 0,050 Grm. Silber.

2) 0,157 „ „ „ „ 0,067 „ „

Berechnet für $C_7 H_{13} O_3 Ag$ .		Gefunden.	
		I.	II.
Ag	42,68 %	42,73	42,67

Der Analyse des Lithium-, Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalzes nach kann man die bei der Oxydation des Allyldiäthylcarbinols erhaltene nicht flüchtige Säure in die Reihe der Oxyoentanhtylsäuren unterbringen. Ihre chemische Constitution lässt sich nach der Synthese des Allyldiäthylcarbinols durch die folgende Formel ausdrücken:



Dieser Zusammensetzung gemäss nenne ich diese Säure  $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure. Dieselbe ist isomer mit der von A. Semljanitzin aus Allylmethylpropylcarbinol dargestellten, wie dies aus den Eigenschaften der freien Säure zu ersehen ist (s. eine demnächst erscheinende Mittheilung). Die Säure von A. Semljanitzin stellt einen Syrup dar, während die meinige krystallisirt.

Oxydation des Allyldimethylcarbinols. Die bei der Oxydation des Allyldipropyl- und Allyldiäthylcarbinols gewonnenen Resultate machten es wünschenswerth, auch das Verhalten des Allyldimethylcarbinols gegen übermangansaures Kali kennen zu lernen. Wenn man die bei der Oxydation des Allyldipropyl- und Allyldiäthylcarbinols mit dem Gemische von Kalibichromat und Schwefelsäure gefundenen Ergebnisse mit denjenigen vergleicht, welche bei der Oxydation derselben Alkohole mit übermangansaurem Kali erhalten wurden, so könnte man erwarten, dass durch Einwirkung von Chamäleon auf Allyldimethylcarbinol sich eine grössere Menge Oxyvaleriansäure, als bei der Oxydation desselben Alkohols mit dem Chromgemische bilden würde.

Die Oxydation des Allyldimethylcarbinols wurde zwei-

mal ausgeführt. Das erste Mal wurden 95 Grm. übermangansaures Kali, 1900 Grm. Wasser und 20 Grm. Alkohol genommen. Der letztere wurde auf die Oberfläche der Oxydationsflüssigkeit gebracht, der Kolben, in welchem die Oxydation vor sich ging, mit Eiswasser abgekühlt und 12 Stunden lang der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt sorgfältig umgerührt. Auf diese Weise erhielt man aus 20 Grm. Allyldimethylcarbinol 9 Grm. reine Oxyvaleriansäure, also 38% der berechneten Menge.

Das zweite Mal wurden 84 Grm. übermangansaures Kali, 2100 Grm. Wasser und 20 Grm. Alkohol angewandt. Der Alkohol wurde in einen geräumigen, mit Eiswasser abgekühlten Kolben gebracht; darauf wurde unter jedesmaligem sorgfältigen Umrühren die Chamäleonlösung in kleinen Portionen hinzugefügt. Bei diesem Verfahren erhielt man eine grössere Ausbeute an Oxyvaleriansäure; 20 Grm. Alkohol gaben 10 Grm. Oxyvaleriansäure, entsprechend 42% der berechneten Menge. Bei der Oxydation dieses Alkohols mit Kalibichromat und Schwefelsäure erhielten M. und A. Saytzeff aus 50 Grm. Alkohol gegen 15 Grm. Oxyvaleriansäure, was etwas mehr als 25% von der berechneten Menge beträgt.

Die Bildung der  $\beta$ -Oxyisopropylvaleriansäure wurde durch die Untersuchung des Silbersalzes constatirt. Dieses in Wasser schwer lösliche Salz schied sich beim Stehen im Exsiccator in der von M. und A. Saytzeff beschriebenen Form aus.

0,479 Grm. dieses Salzes gaben 0,2295 Grm. metallisches Silber.

Berechnet für $C_5H_9O_3Ag$ .	Gefunden.
Ag 48,00 %	47,91 %

Neben der Oxyvaleriansäure bilden sich auch noch Aceton (Spuren), Ameisen- und Oxalsäure. Die Gegenwart der Ameisensäure wurde durch die Analyse des erhaltenen und für diese Säure charakteristischen Bleisalzes nachgewiesen.

0,728 Grm. des ameisen-sauren Bleioxyds gaben 0,7365 Grm. schwefelsauren Bleioxyds, entsprechend 69,11% Pb. Ameisensaures Bleioxyd enthält 69,69% Pb.

Die Oxalsäure wurde in das Calciumsalz übergeführt und der Analyse unterworfen.

0,2925 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,274 Grm. schwefelsaures Calcium, entsprechend 27,55% Ca, während 27,39% verlangt werden.

Oxydation des Diallylcarbinols. K. Rjabinin's Untersuchungen über die Oxydation des aus dem Diallylcarbinol dargestellten Methyläthers mit übermangansaurem Kali machten es nicht unwahrscheinlich, dass beim Anwenden desselben Oxydationsmittels aus dem oben erwähnten Alkohol die Oxyglutarsäure erhalten werden könne. Es war zu erwarten, dass das übermangansaure Kali auf diesen Alkohol nicht so zersetzend, wie ein Chromsäuregemisch einwirken wird, wie dies schon aus den zuerst von M. Saytzeff<sup>1)</sup> gemachten Beobachtungen bei der Oxydation des von ihm dargestellten Diallylcarbinols folgt.

Zur Oxydation des Diallylcarbinols wurden 20 Grm. Alkohol, 50 Grm. Chamäleon und 3000 Grm. Wasser genommen. Die Oxydation wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, wobei keinerlei flüchtige Producte ausser einer sehr geringen Menge Ameisensäure erhalten wurde.

Aus dem nicht flüchtigen, mit Aether extrahirten Rückstande erhielt man zwei Säuren, die in Form von Bleisalz von einander getrennt wurden. Das in Wasser unlösliche Bleisalz erwies sich als das der Oxalsäure, welches in den für dasselbe charakteristischen Krystallen auftrat. Das Calciumsalz dieser Säure wurde in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak abgeschieden, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,313 Grm. dieses Salzes ergaben 0,292 Grm.  $\text{CaSO}_4$ , entsprechend 27,43% Ca.  $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  enthält 27,39% Ca.

Das in Wasser lösliche Bleisalz wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt. Die auf diese Weise erhaltene freie Säure stellte, nachdem sie von PbS abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingengt

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1600.

wurde, eine syrupartige, braun gefärbte Flüssigkeit dar. Nach der Behandlung mit Thierkohle wurde sie bedeutend entfärbt, und ein Theil derselben krystallisirte nach dreiwöchentlichem Stehen im Vacuum aus. Weil aber die kleinen, in geringer Menge vorhandenen Krystalle von der syrupartigen Flüssigkeit, in der sie lagen, nicht getrennt werden konnten, so wurde, um die Säure zu reinigen, die ganze Quantität derselben in Salze übergeführt. Die dargestellten Calcium-, Barium-, Kupfer- und Silbersalze waren aber krystallisirt nicht zu erhalten. Obwohl die Analyse einiger dieser Salze darauf hinwies, dass die erhaltene Säure keine Oxyglutarsäure ist, da sie allem Anscheine nach mehr als diese Sauerstoff enthielt, so konnte doch aus der Analyse noch kein bestimmter Schluss über die Natur der erhaltenen Säure gezogen werden.

Indem ich die Resultate meiner angefangenen Untersuchungen über die Oxydation des Diallylcarbinols der Veröffentlichung übergebe, hoffe ich, in der Folge die begonnene Arbeit bei genügender Ansammlung des nöthigen Materials weiter fortzusetzen.

---

### M o n i t u m .

Daran gewöhnt, dass die Ergebnisse meiner Untersuchungen von modernen Chemikern ignorirt oder annectirt werden, wundert es mich schon nicht mehr, dass Beilstein in seinem „Handbuch der organischen Chemie“, wo er in dem Capitel: „Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen“ S. 82 von Elektrolyse organischer Säuren spricht, Bourgoin und Kekulé citirt, aber meiner und meiner Versuche über Elektrolyse der Valeriansäure und Essigsäure, durch welche ich den genannten Chemikern den Weg geebnet habe, mit keiner Silbe erwähnt. — Ich nehme vorläufig Akt davon.

H. Kolbe.