

21. Synthese des Allyldimethylcarbinols;

von *Michael* und *Alexander Saytzeff*.

Die von uns entdeckte Einführungsweise des Radicals Allyl in das Ameisensäure Aethyl, welche uns zur Synthese des Diallylcarbinols geführt hat, rief in uns die Hoffnung hervor, durch Anwendung der gleichen Reaction auf die Ketone tertiäre Alkohole aus der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ herstellen zu können. Wie aus einer bereits veröffentlichten vorläufigen Notiz *) zu ersehen ist, wurden schon unsere ersten Versuche mit Aceton von Erfolg gekrönt. Vorliegende Abhandlung widmen wir einer ausführlichen Beschreibung der Darstellungsweise und der Eigenschaften des von uns erhaltenen Alkohols.

Darstellung des Allyldimethylcarbinols. — Angewendet wurde auf 1 Mol. Aceton 1 Mol. Jodallyl und so viel granulirtes, gut getrocknetes Zink, daß die Flüssigkeit es nicht völlig bedeckte. Das Zink wurde in eine Retorte gegeben, die Retorte mit einem Rückflusskühler verbunden und das Condensationsrohr am oberen Ende mit einem Quecksilberverschluss versehen. Ein an dem Tubulus der Retorte angebrachter Hahntrichter diente dazu, die Mischung von Allyljodür und Aceton **) eintropfen zu lassen, wobei die Retorte durch Wasser und Eis gut abgekühlt wurde. Es ist zweckmäßig, das Eintropfen des Gemisches auf zwei Tage zu vertheilen, denn, falls eine große Menge unzersetzer Mischung sich in der Retorte ansammelt, wird die Reaction stürmisch. Sobald alles Gemisch eingetragen und die Einwirkung beendet

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 33.

**) In die Reaction wurden gewöhnlich 1000 Grm. C_3H_5J und 350 Grm. Aceton auf ein Mal genommen.

war, wurde der Retorteninhalt mit einem Holzspahn umgerührt und durch Wasser zersetzt. Diese Zersetzung wurde ohne besondere Vorsichtsmafsregeln vollführt, da dabei nur unbedeutende Erwärmung und keine Gasentwicklung eintritt. Bei der Rectification geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über. Das Destillat wurde mit Potasche versetzt; sodann wurde das Oel abgehoben, über geschmolzenem Kalicarbonat, danach über Baryt getrocknet und mit dem Dephlegmator fractionirt. Die Flüssigkeit begann gegen 50° zu sieden und ging gröfstentheils bis 100° und sodann von 115 bis 125° über. Von höher siedenden Producten erhielten wir nur sehr wenig. Durch Behandlung der niedrig siedenden Portionen mit zweifach-schwefligsaurem Natron, um das Aceton zu entfernen, und durch wiederholtes Rectificiren gelang es, die Menge der zwischen 115 und 125° übergelenden Flüssigkeit beträchtlich zu vermehren, so dafs im Ganzen aus 350 Grm. Aceton und 1000 Grm. Allyljodür gewöhnlich um 250 Grm. bei der besagten Temperatur siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Diese Fraction wurde von Neuem über Baryt entwässert und fractionirt, wobei sie sich in folgende Portionen spaltete: a) 115 bis 118°, b) 118 bis 119° und c) 119 bis 121°; unter ihnen war die Fraction (b) die vorwiegende. Die Analysen der Portionen ergaben folgende Resultate:

1. 0,1945 Grm. der Portion (a) gaben 0,4535 CO₂ und 0,2085 H₂O.
2. 0,235 " " " (b) " 0,624 " " 0,258 "
3. 0,1978 " " " (c) " 0,531 " " 0,212 "

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	{C ₈ H ₁₂ O + H ₂ O}	C ₈ H ₁₂ O
C	63,59	72,41	73,21	61,01	72,00
H	11,91	12,20	11,90	11,86	12,00.

Diese Resultate weisen darauf hin, dafs der zwischen 118 und 119° (b) siedende Antheil die Zusammensetzung von Dimethylallylcarbinol hat, während die von 119 bis 121° (c)

übergende Portion mit einer kohlenstoffreicheren Substanz verunreinigt ist; was endlich das niedrigst siedende Product (a) bei 115 bis 118° anbetrifft, so stellt es wahrscheinlich ein Gemisch von wasserfreiem Allyldimethylcarbinol mit seinem Hydrat vor. Diefs wird um so wahrscheinlicher, als aus der nicht völlig entwässerten Substanz eine zwischen 116 und 117° siedende Fraction erhalten wurde, welche bei der Analyse mit der Zusammensetzung des Hydrats $C_6H_{12}O + H_2O$ gut übereinstimmende Zahlen lieferte :

0,239 Grm. der Substanz gaben 0,533 CO_2 und 0,262 H_2O , was 60,84 pC. C und 12,19 pC. H entspricht; die Theorie erfordert 61,01 pC. C und 11,86 pC. H.

Nachdem aber diese Portion über Baryt getrocknet war, erhielten wir wasserfreies Allyldimethylcarbinol.

Das Allyldimethylcarbinol ist ein durchsichtiges, etwas dickflüssiges Liquidum von einem angenehmen, etwas an Campher erinnernden Geruch. Es wird sogar bei starkem Abkühlen nicht fest und siedet bei 119,5° (corrigirt)*). Von Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen und bildet mit ihm, wie gesagt, ein Hydrat, welches auf je 1 Mol. Allyldimethylcarbinol 1 Mol. H_2O enthält und ohne wahrnehmbare Zersetzung zwischen 116 und 117° siedet. Der Alkohol ist leichter als Wasser, eine Bestimmung des spec. Gewichts lieferte folgende Resultate :

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
" " Allyldimethylcarbinols bei 0°	0,846 "
" " " " 18°	0,8328 "
Spec. Gewicht bei 0°	0,8436 "
" " " 18° auf Wasser von 0°	
bezogen	0,8307 "
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0°	
und 18°	0,00088 "

*) Die beobachtete Temperatur war 118,5°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 50°, die Temperatur beim Destilliergefäße war 49°; Barometerstand von 752,4 MM. bei 0°.

Das Allyldimethylcarbinol ist als ungesättigte Verbindung der directen Addition fähig. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß mit Halogenwasserstoffsäuren anscheinend keine glatte Reaction eintritt (es findet nämlich neben der Addition Substitution von (OH) durch Halogene statt), so wurde vor allem die Reaction mit Brom untersucht.

Das *Dibromür des Allyldimethylcarbinols* haben wir erhalten, indem wir zu Allyldimethylcarbinol, welches mit dem dreifachen Volum Aether verdünnt war, nahezu die berechnete Menge Brom hinzusetzten; bei Ueberschufs von Brom wird Bromwasserstoff entwickelt und ein bromreicheres Product gebildet. Nachdem alles Brom hinzugesetzt war wurde der Aether im luftleeren Raum über Schwefelsäure und gelöschtem Kalk verflüchtigt. Die Bestimmungen der addirten Menge Brom lieferten folgende Resultate :

1. 4,7695 Grm. des Alkohols zeigten nach dem Behandeln mit 8 Grm. Brom und Entfernen des Aethers einen Gewichtszuwachs von 7,7495 Grm.; für Addition von 2 Atomen Brom berechnet 7,6312 Grm.
2. 6,1055 Grm. Allyldimethylcarbinol mit 10 Grm. Brom behandelt haben 9,983 Grm. Br addirt, während die Theorie 9,7688 Br verlangt.

Das Dibromür des Allyldimethylcarbinols stellt eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit vor. Diese Färbung erschien in dem Moment als der Aether sich verflüchtigt hatte und konnte durch Thierkohle nicht entfernt werden. Beim Abkühlen wird die Bromverbindung nicht fest; in Wasser löst sie sich nicht, wohl aber und zwar ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Die Brombestimmung ergab folgende Resultate :

1. 0,7575 Grm. Substanz gaben 1,1085 AgBr, was entspricht 62,27 pC. Br.
2. 0,8035 Grm. Substanz gaben 1,156 AgBr, was entspricht 61,22 pC. Br.

Die Theorie verlangt 61,54 pC. Br.

Essigsäures Allyldimethylcarbinol wurde durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzener Röhre bei 150° erhalten. Nach 8stündigem Erwärmen wurde die Röhre geöffnet und ihr Inhalt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, mit Wasser destillirt. Das im Destillat erhaltene Oel wurde abgehoben, mit schwacher Sodaaflösung und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und einer fractionirten Destillation unterworfen.

Der Essigsäureester des Allyldimethylcarbinols ist ein durchsichtiges Liquidum von einem angenehmen, an trockene Himbeeren und zugleich an Allyldimethylcarbinol erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 137,5° (corr. *) Der Ester ist in Wasser beinahe unlöslich und leichter als dasselbe; die Bestimmung des spec. Gewichts ergab folgende Resultate :

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
" " Acetats bei 0°	0,903 "
" " " " 18,5°	0,8855 "
Spec. Gewicht bei 0°	0,9007 "
" " " 18,5° auf Wasser von 0° bezogen	0,8832 "
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 18,5°	0,00106 "

Von der Reinheit des Esters haben wir uns durch folgende Analyse überzeugt :

0,2805 Grm. Substanz gaben 0,6875 CO₂ und 0,2585 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	67,60	66,84
H ₁₄	14	9,85	10,28
O ₂	82	22,55	—
	142	100,00.	

Dibromür des essigsäuren Allyldimethylcarbinols. — Das essigsäure Allyldimethylcarbinol verbindet sich wie der

*) Die beobachtete Temperatur war 137°, Barometerstand von 772,4 MM. bei 0°, die Temperatur beim Destillirgefäße war 28° und das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 80°.

Alkohol direct mit 2 Atomen Brom. Die Bromverbindung wurde in ähnlicher Weise wie das Dibromür des Allyldimethylcarbinols bereitet. Hier muß man noch sorgfältiger den Ueberschuß an Brom vermeiden, da das Acetat viel leichter als der Alkohol bromirt wird.

5,867 Grm. des Essigesters mit 7 Grm. Brom behandelt haben
6,868 Grm. Brom addirt, während die Theorie für 1 Mol. Brom
6,6107 Grm. verlangt.

Das Dibromür des Acetats hat das Ansehen einer dickflüssigen braunen Flüssigkeit; die Färbung erscheint wie bei dem Carbinoldibromür, sobald der Aether sich verflüchtigt hat und war durch eine Behandlung mit Thierkohle nicht fortzuschaffen. In Wasser unlöslich, wird es leicht von Aether und Schwefelkohlenstoff aufgenommen.

Chloranhydrid des Allyldimethylcarbinols. — In das Chloranhydrid wurde das Allyldimethylcarbinol mit Hilfe von Phosphorpentachlorid übergeführt. Zu 1 Mol. des letzteren wurde vorsichtig 1 Mol. Allyldimethylcarbinol hinzugesetzt und das Gemisch alsdann rectificirt. Die nach Zersetzung des Destillats durch Wasser aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und fractionirt. Da das Chlorür bei der Destillation sich unter Chlorwasserstoffentbindung theilweise zersetzt, so ist es uns nicht gelungen, ein constant siedendes Product zu gewinnen. Bei der fractionirten Destillation wurde die zwischen 109 und 114° übergehende Portion aufgefangen und analysirt, wobei gut mit der Zusammensetzung des Allyldimethylcarbinolchloranhydrids übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

0,6215 Grm. Substanz gaben 0,753 AgCl, entsprechend 29,97 pC. Cl, während die Theorie 29,95 pC. Cl verlangt.

Das Chlorür ist eine durchsichtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit und hat einen angenehmen, etwas terpenartigen

Geruch. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt spaltet es sich in HCl und den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} .

Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} ist eine charakteristisch riechende und beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, welche gegen 80° siedet. Er verbindet sich ziemlich lebhaft mit Brom, wobei 4 Atome Brom aufgenommen werden, wie aus folgender Bestimmung zu ersehen ist :

2,46 Grm. des Kohlenwasserstoffs mit 10 Grm. Br behandelt hatten nach der Entfernung des Aethers und des überschüssigen Broms im luftleeren Raum über SH_2O_4 und Kalk 9,4 Grm. an Gewicht zugenommen; berechnet für 4 Atome Brom 9,6 Grm.

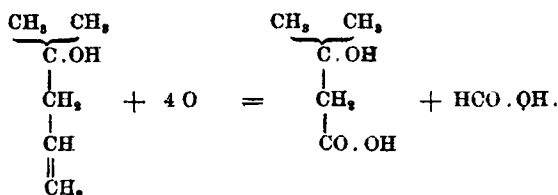
Das Tetrabromür des Kohlenwasserstoffs, $C_6H_{10}Br_4$, mit schwacher Kalilauge und Wasser gewaschen und im Exsiccator entwässert, ist eine etwas rosa gefärbte Flüssigkeit von süßlichem Geruch.

0,9155 Grm. gaben 1,6995 AgBr, was 78,55 pC. Br entspricht, während die Theorie für $C_6H_{10}Br_4$ 79,6 pC. Br verlangt.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist isomer mit Diallyl; von dem letzteren unterscheidet er sich sowohl in dem Siedepunkt, als auch dadurch, daß seine Bromverbindung flüchtig ist, während das Diallyltetrabromür eine feste, kristallinische Substanz vorstellt.

Oxydation des Allyldimethylcarbinols. — Da durch die oben angeführten Untersuchungen sicher bewiesen wird, daß die durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Aceton erhaltene Substanz von alkoholischer Natur ist und den ungesättigten Alkoholen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}OH$ angehört, so blieb uns noch übrig nachzuweisen, daß sie den Charakter eines tertiären Alkohols besitzt, wie nach ihrer Entstehungsweise vorauszusetzen ist. Dies hofften wir durch das Studium seiner Oxydationsproducte festzustellen. Da bis jetzt kein tertiärer Alkohol aus der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ bekannt war, so liefs sich nicht voraussehen, wie diese Oxydation verlaufen würde.

Je nachdem die Oxydation in dem Sinne wie bei den gesättigten tertiären Alkoholen erfolgt, oder so wie bei der Allylessigsäure *), müssen verschiedene Producte entstehen. Im ersteren Fall war, wenn man die leichtere Oxydirbarkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe im Vergleich mit den gesättigten in Betracht zieht, zu erwarten, daß einerseits das Radical Allyl abgespalten und weiter zu Ameisen- und Kohlensäure oxydirt würde, während andererseits aus den beiden Methylradicalen und dem mit dem OH verbundenen Kohlenstoffatom Aceton und durch dessen weitere Oxydation Essig-, Ameisen- und Kohlensäure entstehen würden. Im Sinne der zweiten Voraussetzung mußte man die Spaltung unseres Alkohols an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung und die Bildung von Oxyvaleriansäure und Ameisensäure erwarten gemäß folgender Gleichung :



Die Resultate unseres ersten Versuches fielen anscheinend zu Gunsten der ersten Voraussetzung aus, die weiteren Experimente bewiesen aber, daß die Oxydation unseres Alkohols, wenigstens in der Hauptrichtung, im Sinne der zweiten Hypothese verläuft.

Der erste Oxydationsversuch des Allyldimethylcarbinols wurde unter folgenden Bedingungen veranstaltet : auf je 10 Grm. des Alkohols nahmen wir 59 Grm. $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 100 Grm. SH_2O_4 und 590 Grm. H_2O . Die wässrige Lösung des Dichromats theilten wir in zwei Hälften, von denen die eine

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1035.

mit dem Alkohol in einen Kolben gegeben wurde, der mit einem Rückflusskühler versehen war, an dessen oberem Ende ein mit Barytwasser angefüllter Kaliapparat angebracht war; die andere Hälfte der Lösung wurde mit der Schwefelsäure vermischt und mittelst eines Hahntrichters tropfenweise der ersteren zugesetzt. Der Kolben wurde durch Wasser und Eis abgekühlt. Die Reaction begann schon während des Eingießens der Säure, was an dem Grünwerden der Lösung und an einer schwachen Trübung des Barytwassers wahrgenommen wurde. Nachdem das Oxydationsgemisch eingetragen war, wurde der Kolben unter häufigem Umschütteln 48 Stunden stehen gelassen und alsdann etwa 2 Stunden auf einem Wasserbade erwärmt; während der letzteren Operationen trübte sich das Barytwasser beträchtlich. Bei der Destillation ging zuerst ein Oel über; war dasselbe völlig überdestillirt, so wurde die Vorlage gewechselt und die Rectification bis zum Trockenwerden des Kolbeninhalts fortgesetzt.

Das Destillat wurde mit Potasche versetzt, das Oel abgehoben, über geschmolzener Potasche entwässert und mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, welches einen Theil des Oels unter schwacher Wärmeentwicklung auflöste. Das vom zweifach-schwefligsauren Natron nicht aufgenommene Oel erwies sich als unverändertes Allyldimethylcarbinol. Die von dem Oel getrennte Lösung des zweifach-schwefligsauren Natrons mit Soda zersetzt lieferte eine Flüssigkeit, welche bei 56° siedete, mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung einging und bei der Oxydation, wie aus den Analysen des Silbersalzes, welche sogleich angeführt werden, zu ersehen ist, Essigsäure producirte :

Silbersalz :

1. Ausscheidung : 0,2515 Grm. gaben 0,162 Ag, entsprechend 64,41 pC. Ag.

2. Ausscheidung : 0,2866 Grm. gaben 0,184 Ag, entsprechend 64,22 pC. Ag.

Berechnet für Silberacetat 64,67 pC. Ag.

Alle diese Eigenschaften stellen es außer Zweifel, daß die Substanz Aceton ist.

Das zweite Destillat, welches bei der Rectification der Oxydationsproducte von Allyldimethylcarbinol bis zur Trockne erhalten war, wurde mit Bleicarbonat neutralisirt; da jedoch bei der Concentration der Lösung die für Bleiformiat charakteristischen Krystalle nicht anschossen, so führten wir das Bleisalz in ein Silbersalz über. Die eingedampfte Silbersalzlösung gab, nach wiederholtem Abfiltriren des ausgeschiedenen metallischen Silbers, beim Stehen im Exsiccator kugelförmige, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Aggregate, welche sich bei der Analyse als Silberacetat erwiesen :

1. 0,159 Grm. gaben 0,102 Ag, entsprechend 64,15 pC. Ag.

2. 0,1785 " " 0,1145 " " 64,14 " "

Berechnet für Silberacetat 64,67 " "

Die auffällige, für das essigsaure Silber nicht charakteristische Krystallisation unseres Silbersalzes war durch die nicht absolute Reinheit des Präparats bedingt. Ähnliches Verhalten des Silberacetats wurde von Kekulé *) beobachtet.

Der trockene Rückstand von der Destillation der Oxydationsproducte wurde mit Aether behandelt, der jedoch nur eine äußerst geringe Menge desselben aufnahm.

Bei der Oxydation von Allyldimethylcarbinol werden mithin als Hauptproducte Aceton, Essig- und Kohlensäure erhalten; welches Resultat für unsere erste Voraussetzung bezüglich des Verlaufs der Oxydation des Allyldimethylcarbinols spricht. Die Abwesenheit von Ameisensäure unter den Oxydationsproducten schrieben wir in Betracht der bei der Oxy-

*) Diese Annalen 162, 114.

dition des Diallylcarbinols gewonnenen Erfahrungen dem Ueberschusse an Oxydationsgemisch zu, weshalb ein neuer Versuch mit einer geringeren Quantität des letzteren vorgenommen wurde. Wir veranstalteten dieses zweite Experiment nicht nur um zu entscheiden, ob Ameisensäure bei der Oxydation gebildet werde, sondern auch in der Absicht nachzuweisen, dafs die Essigsäure nur auf Kosten einer weitergehenden Oxydation des Acetons entsteht. Die Richtigkeit einer solchen Voraussetzung konnte für bestätigt angesehen werden, wenn es uns bei einer mäfsigen Oxydation des Alkohols gelang, Ameisensäure und alle die Producte des ersten Oxydationsversuchs mit Ausnahme der Essigsäure zu erhalten. Damit wäre zugleich dargethan, dafs das in dem Allyldimethylcarbinol enthaltene Radical Allyl die ihm in dem Jodallyl eigene Structur $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ beibehalten und keine Umlagerung in $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$ erlitten hat. Wie sogleich gezeigt wird, ist es uns in der That gelungen, die Bildung von Ameisensäure und das Nichtauftreten von Essigsäure unter gewissen Oxydationsverhältnissen des Allyldimethylcarbinols nachzuweisen. Dabei machten wir aber noch weitere Erfahrungen, welche uns einen ganz anderen Begriff von dem Oxydationsprocefs des Allyldimethylcarbinols beibrachten.

Auf 10 Grm. Allyldimethylcarbinol wurden 30 Grm. $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 50 Grm. SH_2O_4 und 300 Grm. H_2O genommen. Das Mischen des Alkohols mit dem Oxydationsgemisch geschah eben so wie bei dem ersten Versuche. Nachdem das Gemisch unter häufigem Schütteln 4 Tage lang stehen gelassen war, wurde es rectificirt, wobei in die erste Vorlage so lange aufgefangen wurde, bis keine Oeltropfen mehr übergingen und in die zweite, bis ungefähr $\frac{2}{3}$ des Gemisches überdestillirt waren. Der Rückstand wurde mit Aether extrahirt. Die Destillate und das ätherische Extract des Rückstands wurden jedes für sich untersucht.

Die ölige, in der ersten Vorlage aufgefangene Flüssigkeit, ganz in derselben Weise wie früher behandelt, erwies sich als ein Gemisch von Aceton und unverändertem Allyldimethylcarbinol.

Das zweite, ziemlich saure Destillat wurde mit Bleicarbonat gesättigt, das aus der Lösung in nadelförmigen Krystallen ausgeschiedene Salz umkrystallisirt erwies sich als Bleiformiat.

1. 0,962 Grm. des Salzes gaben 0,972 SO_4Pb .
2. 1,8145 " " " " 1,8435 "

	Gefunden		Berechnet für $(\text{CHO}_2)_2\text{Pb}$
	I.	II.	
Pb	69,03	69,4	69,69.

Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure zeigte die Reactionen der Ameisensäure. Die von den Krystallen des Bleiformiats getrennte Mutterlauge wurde durch SH_2 zersetzt und die dabei ausgeschiedene Säure mit Ag_2CO_3 gesättigt. Die Silbersalzlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mehrfach von dem ausgeschiedenen Silber abfiltrirt und in den Exsiccator gestellt; sie hinterliefs eine sehr geringe Menge einer nicht krystallinischen Substanz. Es liegt daher auf der Hand, dafs Essigsäure unter den Bedingungen des zweiten Versuches, wenn überhaupt doch in so geringer Quantität gebildet wird, dafs es unmöglich ist, ihr Dasein nachzuweisen.

Wie bereits erwähnt, haben wir den nach dem Abdestilliren der flüchtigen Oxydationsproducte des Allyldimethylcarbinols erhaltenen Rückstand mit Aether extrahirt. Nachdem diese Operation mehrere Male wiederholt war, vereinigten wir alle Extracte und destillirten den Aether ab, wobei in dem Destillirgefäse eine ziemlich dickflüssige braungefärbte Säure zurückblieb, welche die Zusammensetzung der Oxyvaleriansäure hat.

Die Oxyvaleriansäure wurde in folgender Weise rein dargestellt. Um jede Spur von Schwefelsäure zu beseitigen, bereiteten wir das Bleisalz und zersetzten es durch SH_2 . Das auf diesem Wege gereinigte Präparat verwandelten wir alsdann in das schwerlösliche Silbersalz, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wiederum mit SH_2 zersetzt wurde. Die wässerige Säurelösung erst auf dem Wasserbad, danach im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, hinterließ die Säure als dickflüssigen, absolut farblosen Syrup, welcher auch durch langes Aufbewahren im Exsiccator nicht zum Festwerden zu bringen war. Die Oxyvaleriansäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und mit den Wasserdämpfen beinahe gar nicht flüchtig. Um die Natur der Säure zu ermitteln, wurden Salze bereitet und untersucht; die nähere Bestimmung der Krystallform verdanken wir der liebenswürdigen Mitwirkung des Herrn Baron F. von Rosen, Prof. der Mineralogie. Alle Salze haben wir mittelst der betreffenden Carbonate hergestellt.

Das Silbersalz ist das von allen oxyvaleriansauren Salzen am schwersten lösliche, mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu. Wenn man zur Bereitung dieses Salzes eine etwas concentrirte Lösung der Säure angewendet hat, so bleibt der größte Theil des Salzes mit dem überschüssigen Silbercarbonat im Niederschlag, welchen man daher wiederholt mit heissem Wasser extrahiren muß. Um nicht so viel Wasser nehmen zu müssen, wurde gewöhnlich zur Extraction des Salzes aus dem Rückstande eine Lösung des Silbersalzes verwendet, aus der das Salz beim Abkühlen ausgefallen war. Zur Reindarstellung wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus einer heiß gesättigten Lösung scheidet sich das Silbersalz in kurzen und sehr dünnen Nadeln aus; bei langsamer Abkühlung der nicht zu concentrirten Lösung wurde es in ziemlich gut ausgebildeten prismatischen Krystallen er-

halten. Die Krystallform wurde an einem 5 MM. langen Krystall bestimmt, welcher durch langsame Verdunstung der Lösung erhalten war. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an; es sind Combinationen des basischen Prismas mit dem Klinopinakoïd und dem basischen Pinakoïd; die Flächen des letzteren sind auffallend gewölbt. Die Winkel wurden wegen der Unvollkommenheit der Flächen nicht gemessen. Das Silbersalz ist in reinem Zustande gegen Licht und Wärme sehr beständig; einmal wurde das Salz bis 150° erwärmt, wobei es sich nur sehr schwach gelblich färbte. Das exsiccator-trockene Salz enthält kein Krystallwasser; die Analysen ergeben für dasselbe die Zusammensetzung des oxyvaleriansauren Silbers:

1. 0,437 Grm. gaben 0,429 CO₂ und 0,175 H₂O.
2. 0,4675 " " 0,224 Ag.
3. 0,3135 " " 0,150 "
4. 0,5655 " " 0,271 "
5. 0,4555 " " 0,22 "
6. 0,581 " " 0,2805 "
7. 0,083 " " 0,04 "

	Berechnet für C ₈ H ₉ O ₃ Ag		Gefunden						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C ₈	60	26,66	26,77	—	—	—	—	—	—
H ₉	9	4,00	4,44	—	—	—	—	—	—
Ag	108	48,00	—	47,91	47,84	47,92	48,29	48,27	48,19
O ₃	48	21,34	—	—	—	—	—	—	—
	225	100,00.							

Das Kupfersalz ist nach dem Silbersalz eines der charakteristischsten oxyvaleriansauren Salze. Bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet es sich in dünnen tafelförmigen Krystallen des hexagonalen Systems aus, welche eine Combination des basischen Pinakoïds mit dem hexagonalen Prisma vorstellen. Bisweilen werden rosettenförmige Aggregate, ähnlich dem Eisenglanze, erhalten. Das Salz ist leicht in

Wasser löslich und enthält, im Exsiccator getrocknet, kein Krystallwasser.

1. 0,345 Grm. lieferten 0,5045 CO₂ und 0,2045 H₂O.
2. 0,69 " " 0,1845 CuO.
3. 0,497 " " 0,133 "
4. 0,36 " " 0,097 "

	Berechnet für		Gefunden			
	(C ₈ H ₉ O ₂) ₂ Cu		1.	2.	3.	4.
C ₁₀	120	40,36	39,88	—	—	—
H ₁₈	18	6,05	6,55	—	—	—
Cu	63,8	21,29	—	21,84	21,36	21,46
O ₆	96	32,30	—	—	—	—
	297,8	100,00.				

Das Barytsalz krystallisirt in prismatischen, in strahlig-radiale Bündel gruppirten Krystallen. Zuweilen traten bei langsamer Krystallisation ziemlich große Krystalle auf, ihre Form konnte jedoch wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht näher untersucht werden. Das Salz ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich und ist wasserfrei. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

1. 0,3835 Grm. des Salzes gaben 0,238 SO₄Ba.
2. 0,3015 " " " " 0,1865 "

Ba	Berechnet für		Gefunden	
	{C ₈ H ₉ O ₂ } ₂ Ba		1.	2.
	36,92		36,49	36,36.

Das Kalksalz. — Eine concentrirte Lösung dieses Salzes erstarrt im Exsiccator zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse, in der zuweilen prismatische, in strahlig-radiale Bündel gruppirte Krystalle auftreten. Bei weiterem Stehen unter dem Exsiccator wurde die gummiartige Masse nach und nach undurchsichtiger und zerfiel endlich von selbst in kleine kurze Nadeln. Die letzteren bis 100° erwärmt erlitten keinen Gewichtsverlust.

1. 0,343 Grm. des Salzes gaben 0,1695 SO₄Ca.
2. 0,6125 " " " " 0,303 "
3. 0,533 " " " " 0,263 "

Berechnet für		Gefunden		
$\{C_5H_9O_8\}_2Ca$		1.	2.	3.
Ca	14,59	14,53	14,55	14,51.

Die erwähnte gummiartige Masse enthält viel Wasser. Die Wasserbestimmung wurde mit einer Substanz vorgenommen, welche mittelst Abpressen zwischen Papier von einer geringen Menge nicht festgewordener Lösung befreit war.

1. 5,905 Grm. des Salzes gaben 2,7415 H_2O .
2. 3,4135 " " " " 1,6105 "
3. 6,599 " " " " 3,002 "

Berechnet für		Gefunden		
$\{C_5H_9O_8\}_2Ca + 12H_2O$		$\{C_5H_9O_8\}_2Ca + 13H_2O$		
		1.	2.	3.
H_2O	44,08	46,06	46,42	47,17 45,49.

Wie man sieht, schwankt der Wassergehalt zwischen 12 und 13 Moleculen. Wir sind der Ansicht, daß in dem Kalksalz 12 H_2O enthalten sind, und daß der bei der Bestimmung erhaltene unbedeutende Ueberschufs an H_2O von mechanisch beigemengtem Wasser herrührt, welches selbstverständlich durch Abpressen nicht vollkommen entfernt werden konnte. Beide Formen des Kalksalzes sind äußerst leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich.

Das Zinksalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und scheidet sich aus langsam verdunstender Lösung in prismatischen Krystallen aus, die manchmal 7 bis 8 MM. lang und 2 MM. breit waren. Die Krystallflächen waren mit zahlreichen verticalen Rinnen besetzt. An einigen Krystallen waren allerdings Flächen zu bemerken, sie waren aber so unvollständig, daß das System nicht bestimmt werden konnte. Auf Glas zerdrückte Krystalle zerfielen in feine Fasern in der Richtung der verticalen Rippen. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser. Wie die Zinkbestimmungen gezeigt haben, hat dieses Salz keine constante Zusammensetzung :

1. 0,348 Grm. des Salzes lieferten 0,088 ZnO.
2. 0,647 Grm. des Salzes von anderer Bereitung lieferten 0,1815 ZnO.

	Berechnet für (C ₆ H ₉ O ₃) ₂ Zn	Gefunden	
		1.	2.
Zn	21,74	20,26	22,5.

In der Meinung, das analysirte Präparat sei nicht absolut rein gewesen, haben wir noch zweimal das Zinksalz dargestellt, und zwar aus einer Säure, von deren Reinheit wir uns vorher durch Analyse anderer Salze überzeugt hatten; jedoch auch hier sind wir zu Resultaten gelangt, welche die Unbeständigkeit der Zusammensetzung des Zinksalzes aufser Zweifel stellen. Das Salz war bei 100° getrocknet.

A. *Das Salz der ersten Darstellung.*

1. 1. Ausscheidung : 0,19 Grm. gaben 0,0565 ZnO.
2. 2. " " 0,519 " " 0,125 "
3. 3. " " 0,418 " " 0,107 "

B. *Das Salz der zweiten Darstellung.*

4. 1. Ausscheidung : 0,6525 Grm. gaben 0,168 ZnO.
5. 2. " " 0,9605 " " 0,2245 "

Zn	Berechnet für (C ₆ H ₉ O ₃) ₂ Zn 21,74	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
		23,86	19,52	20,34	20,66	18,75.

Das Bleisalz ist leicht in Wasser löslich und nicht krystallinisch.

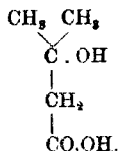
Das Natronsalz wird leicht von Wasser und Alkohol aufgenommen; erst nach sehr langem Stehen im Exsiccator erstarrt es zu einer radial-faserigen Masse.

Der Destillationsrückstand der Oxydationsproducte des Allyldimethylcarbinols, aus welchem die Oxyvaleriansäure durch Aether extrahirt worden war, wurde, um auf Oxalsäure zu prüfen, mit CO₃K₂ neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit siedendem Alkohol extrahirt; den Rückstand des alkoholischen Auszugs lösten wir in Wasser auf und fällten die Lösung mit NO₃Ag. Das Silbersalz wurde durch SH₂ zersetzt und die Lösung der dabei entstandenen Säure zur Trockne verdampft. Es blieb nur eine unbedeutende Menge krystallinischer Substanz; dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit NH₃

gesättigt und mit Chlorcalcium geprüft, wobei wir jedoch den für das Calciumoxalat charakteristischen Niederschlag nicht erhielten.

Bei den Oxydationsbedingungen des zweiten Versuchs werden also als Hauptproducte Aceton, Oxyvaleriansäure, Ameisensäure und Kohlensäure gebildet.

Für die Bildung der Oxyvaleriansäure aus Allyldimethylcarbinol kann nur eine einfache Erklärung gegeben werden, nämlich die, daß die oxydirende Wirkung vor allem die doppelt-gebundenen Kohlenstoffatome angreift, wobei die Gruppe CH_2 des Allylradicals in Ameisensäure und die Gruppe CH in CO.OH übergeführt wird, weshalb die Structur der Oxyvaleriansäure durch folgende Formel auszudrücken ist :

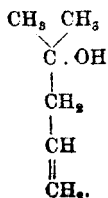


Dieser Annahme widersprechen weder die Eigenschaften unserer Säure, welche von den Eigenschaften der bis jetzt bekannten Oxyvaleriansäuren verschieden sind, noch die Oxydationsproducte, welche neben und ohne Zweifel wenigstens zum Theil auf Kosten der Oxyvaleriansäure gebildet werden.

Zum Schlufs erwähnen wir noch der Versuche, welche wir in der Absicht, eine ergiebige Darstellungsweise der Oxyvaleriansäure aufzufinden, unternahmen. Eine gute Ausbeute besagter Säure wird erhalten, wenn man auf 50 Grm. Allyldimethylcarbinol 196 Grm. $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 325 Grm. SH_2O_4 und 1960 Grm. H_2O nimmt und die Reactionsproducte nicht destillirt. Nachdem der Alkohol mit den oxydirenden Substanzen in der oben besprochenen Weise vermischt war, ließen wir das Gemisch 48 Stunden unter häufigem Schütteln stehen, erwärmten es alsdann einige Stunden auf dem Wasserbade

und extrahirten nach dem Erkalten mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand mit Wasser behandelt, das dabei als Oel aufschwimmende unzersetzte Diallylmethylcarbinol wurde abgehoben und von Neuem oxydirt. Auf diese Weise erhalten wir gewöhnlich aus 50 Grm. Allyldimethylcarbinol gegen 15 Grm. Oxyvaleriansäure.

Zieht man nun alle unsere in dieser Abhandlung besprochenen Untersuchungen in Erwägung, so wird man zu dem Schlusse geführt, dafs das bei Einwirkung von Zn und C_3H_5J auf Aceton entstehende Product ein tertiärer Alkohol der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ ist, welcher das Radical Allyl mit der ihm im Jodallyl eigenen Structur enthält, weshalb wir uns für berechtigt ansehen, den Alkohol mit *Allyldimethylcarbinol* zu bezeichnen und seine Structur in folgender Weise aufzufassen :



22. Synthese des Diallylmethylcarbinols;

von *B. Sorokin*.

In einer vorläufigen Notiz *) wurde bereits mitgetheilt, dafs wir, d. h. Prof. A. Saytzeff und ich, durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Essigäther Diallylmethylcarbinol erhalten haben. In vorliegender Abhandlung beabsichtige ich

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 34.