

schwer löslich ist, schießt es in feinen farblosen Nadeln von der Formel  $C_7H_{11}AgO_2$  an.

Analyse: Ber. Procente: C 35.74, H 4.68, Ag 45.96.

Gef. » » 35.26, » 4.91, » 46.05.

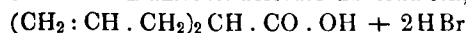
Durch Jodäthyl wird es sehr leicht in den Pentamethenyl-essigester, ein farbloses, unter gewöhnlichem Druck zwischen  $191^0$  und  $192^0$  siedendes Oel von sehr angenehmem, an Buttersäureester erinnerndem Geruch übergeführt. Bei der geringen Menge mir zur Disposition stehender Substanz war es nicht möglich, den Ester ganz vollkommen von Jodäthyl zu befreien, sodass die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse nur annähernde Werthe ergaben.

#### 364. Erwin Oberreit: Bromwasserstoffaddition an Diallylessigsäure und Diallylaceton.

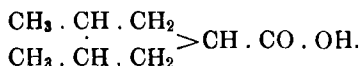
[Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Die Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, 1,5-Dibromüre und aus diesen durch Abspaltung der Bromatome unter Ringschluss Pentamethenderivate zu erhalten, z. B.

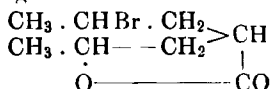


aus letzterem aber



##### I. Diallylessigsäure.

Da Hjelt und Fittig<sup>1)</sup> schon im Jahre 1882 nachgewiesen haben, dass aus freier Diallylessigsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff anstatt der wohl zunächst gebildeten  $\gamma'\gamma'$ -Dibromdipropyl-essigsäure ein bromhaltiges Lacton



entsteht, so wurde als Ausgangsmaterial der Diallylessigsäureäthylester gewählt, oder vielmehr zunächst die Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff bei gleichzeitiger Veresterung der Säure vorgenommen.

In ein mit Eis gekühltes Gemisch von Diallylessigsäure mit dem dreifachen Gewichte absolutem Aethylalkohol wurde Bromwasserstoff

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 73.

bis zu vollständiger Sättigung eingeleitet, die Absorption einige Tage in fest verschlossenem Gefässe sich selbst überlassen, dann abermals mit dem Gase gesättigt und nach etwa einer Woche die stark rauchende Flüssigkeit in eiskaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene Oel wurde mehrmals mit Eiswasser, und da hierdurch allein die saure Reaction nicht verschwand, der grössere Theil mit Sodalösung gewaschen. Beide Portionen wurden mit Aether verdünnt, durch entwässertes Glaubersalz getrocknet, die filtrirten Lösungen im trocknen Luftstrom abgedunstet und die Rückstände schliesslich im Vacuum-exsiccator von den letzten Spuren Aether befreit.

Analyse: Erwartete Formel  $C_8H_{18}Br_{12}O_2$ .

Ber. Procente: Br 48.49.

Saure Portion, Gef. » » 41.65, 42.12.

Neutrale » » » » 41.02, 40.87.

Beide Portionen werden gemischt, abermals mit Alkohol versetzt, mit Bromwasserstoffgas gesättigt und wie vorher behandelt. Jetzt ausgeführte Brombestimmungen ergaben, dass sich der Gehalt an Halogen nicht geändert hatte.

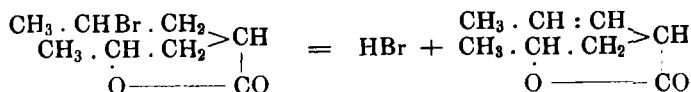
Es wurde daher aus diallylessigsäurem Silber reiner Diallylessigester dargestellt und dieser in Gegenwart von Alkohol mit Bromwasserstoff genau wie oben behandelt.

Das Ergebniss war auch hier so ziemlich das gleiche, denn das neutrale Oel enthielt jetzt

Procente: Br 41.65 statt 48.49.

Bleibt das Oel sehr lange neben Natronkalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen, so scheiden sich einige Kryställchen aus, deren Menge indessen so gering blieb, dass sie zu einer Brombestimmung nicht ausreichten.

Beim Destilliren im Vacuum trat Entwicklung von Bromwasserstoff ein und es ging unter 29 mm Druck ein sauer reagirendes Oel über, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen 33.3 pCt., nach dem Waschen mit Sodalösung u. s. w. 30.97 pCt. Brom enthielt. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass schon während der Veresterung die  $\gamma^1\gamma^2$ -Dibrompropylessigsäure, oder der Ester selbst, theilweise in das gebromte Lacton von Hjelt und Fittig übergeben, der grössere Theil jedoch unverändert bleibt. Bei der Destillation spaltet sich dann weiter Bromäthyl unter Lactonbildung, gleichzeitig aber auch Bromwasserstoff ab, so dass wahrscheinlich neben dem Bromlacton auch ein bromfreies Lacton,



wenn auch nur zum geringeren Theile entsteht.

Der gefundene Bromgehalt des Esters (41.65 pCt.) würde einem Gemenge von 85.9 pCt. Dibrompropylessigester und 14.1 pCt. gebromtem Lacton, der des destillirten Oeles einem solchen von 92 pCt. gebromtem und 8 pCt. bromfreiem Lacton entsprechen.

Dass in dem ersteren Producte neben einem Ester ein Lacton wirklich vorhanden ist, geht aus der Untersuchung der Einwirkung von Zinkstaub hervor.

Das Oel wurde im vierfachen Volum absoluten Alkohols gelöst und nun mit reinem, von Oxyd befreitem Zinkstaub einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Alkohol wurde als Verdünnungsmittel angewendet, da besondere Versuche ergeben hatten, dass die Entbromung in Ligroin oder Aether sich selbst nach tagelangem Kochen nicht vollenden lässt.

Die vom Zink abfiltrirte alkoholische Lösung liess auf Wasserzusatz neben basischem Bromzink ein Oel fallen, welches in Aether aufgenommen, wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt und durch Abdunsten von Aether befreit wurde. Es war vollkommen bromfrei und liess sich ohne Rückstand destilliren. Dabei ging eine grössere Menge zwischen 183—186°, der Haupttheil aber von 228—231° über. Oefteres Durchdestilliren ändert an dem Mengenverhältniss wenig.

Die Fraction 183—186° ergab bei der Analyse Zahlen, die auf Dipropylessigester,  $C_{10}H_{20}O_2$ , stimmen.

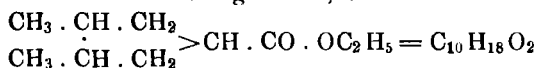
Analyse: Ber. in Procente: C 69.77, H 11.63,  
Gef. » » » 69.23, 69.13, » 11.49, 11.40.

Durch Verseifen des Esters mit Natronlauge und Fällen der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung mit Silbernitrat wurde das Silber-  
salz der Säure niedergeschlagen, und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}AgO_2$ .  
Procente: C 38.25, H 5.98, Ag 43.03,  
Gef. » » 37.71, 37.88, » 5.87, 5.90, » 42.88, 43.12.

Aus einem Theile des Natriumsalzes wurde die ölförmige Säure abgeschieden und durch Sättigen mit Calciumcarbonat das Calciumsalz dargestellt. Dasselbe ist, wie schon Fürth<sup>1)</sup> fand, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Es ist nach diesen Ergebnissen nicht zweifelhaft, dass das Zink dem Dibrompropylessigester nicht nur Brom entzogen, sondern gleichzeitig — wahrscheinlich durch Einwirkung auf den Alkohol — Wasserstoff an die Stelle hat treten lassen, so dass keine Ringschliessung erfolgt war. Hätte solche stattgefunden, so hätte der Ester



entstehen und bei der Analyse geben sollen:

<sup>1)</sup> Wiener Monatsheft 9, 320.

Procente C 70.51, H 10.59,

statt wie oben im Mittel » » 69.18, » 11.45.

Das Silbersalz  $C_8H_{13}AgO_2$  aber

Procente: C 38.55, H 5.22, Ag 43.37,

statt wie oben » » 37.80, » 5.89, » 43.00.

Die zwischen 218 und 231° überdestillirende Fraction führte bei der Analyse auf die Formel  $C_8H_{14}O_2$ :

Analyse: Ber. Procente: C 67.61, H 9.86.

Gef. » » 67.09, 67.11, » 9.66, 9.96.

Sie bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes, in Wasser fast unlösliches Oel, welches mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischbar ist und Lactoneigenschaften besitzt. In Natronlauge löst es sich in der Wärme leicht und wird durch Ansäuern mit Salzsäure unverändert wieder gefällt. Von Sodalösung wird es dagegen nicht aufgenommen.

Die mit Salpetersäure neutralisirte Natriumsalzlösung liefert mit Silbernitrat ein schwer lösliches Silbersalz, das sich in kochendem Wasser schwärzt, aus Wasser von 70° aber umkrystallisirt werden kann und dann Nadelchen bildet. Im Vacuum getrocknet, wurde es analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}AgO_3$ .

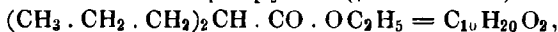
Procente: C 35.96, H 5.61, Ag 40.45.

Gef. » » 36.30, 36.23, » 5.66, 5.71, » 40.23, 40.36.

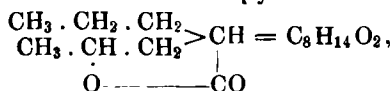
Das Baryumsalz der Säure wurde aus dem Lacton durch Kochen mit Barytwasser, vorsichtiges Ausfällen des Ueberschusses mit Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates zur Trockne, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether als weisse Masse erhalten, die 30.04 und 30.07 pCt. Baryum enthielt, während die Formel  $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$  30.11 pCt. verlangt.

Das Lacton verbindet sich nicht mit Brom und ist daher gesättigt.

Man erhält also aus dem im rohen Additionsproducte enthaltenen Ester der  $\gamma_1\gamma_2$ -Dibromdipropylelessigsäure beim Behandeln mit Weingeist und Zinkstaub den Dipropylelessigester selbst,



als zwischen 183 und 186° siedendes Oel, für welchen Burton<sup>1)</sup> früher den Siedepunkt 183° angab; aus dem zweiten Hauptbestandtheile, dem früher von Hjelt und Fittig dargestellten bromhaltigen Lacton dagegen das bromfreie  $\alpha$ -Propylvalerolacton,



das innere Anhydrid der  $\alpha$ -Propyl- $\gamma$ -oxyvaleriansäure.

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 3, 390.

Aus dem Silbersalz der letzteren stellte ich mittels einer ätherischen Lösung von Methyljodür den Methylester dar. Die Verhältnisse wurden so gewählt, dass etwas Silbersalz unverändert bleiben musste. Nach Abdunsten des Aethers im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb der  $\alpha$ -Propyl- $\gamma$ -oxyvaleriansäuremethylester als dickflüssiges Oel von der erwarteten Zusammensetzung

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}O_3 : C_8H_{15}(CH_3)O_3$ .

Procente: C 62.07, H 10.33.

Gef. » » 61.69, » 10.48.

Auch dieser Ester geht leicht wieder in das Lacton über, und zwar nicht nur sofort beim Destilliren, wo er vollkommen in dieses und Methylalkohol zerfällt, sondern mit der Zeit schon beim blossen Stehen über Schwefelsäure. Er nimmt dabei bald den Lactongeruch an und wird immer dünnflüssiger.

Die Analyse ergab:

nach  $1\frac{1}{2}$  Tagen: Procente C 62.73, H 10.48,

» 3 » » 63.91, » 10.15,

» 8 » » 65.24, » 9.73.

Das Lacton verlangt, wie oben Proc. » 67.61, » 9.86.

Da Letzteres auch in die Schwefelsäure hinein verdampft, so blieb schliesslich zu wenig übrig, um die Umwandlung zu vollenden.

## II. Diallylacetone.

Das Diallylacetone wurde zunächst durch Behandlung der mit Wasser unterschichteten ätherischen Lösung mit Natrium in den Diallylisopropylalkohol,



übergeführt, ganz wie J. K. Crow<sup>1)</sup> aus Allylacetone den Allylisopropylalkohol erhalten hatte. Die nach der Einwirkung eines Metallüberschusses abgehobene ätherische Lösung wurde über Aetzkalk getrocknet, filtrirt und abgedunstet und hinterliess nun ein schwach riechendes Oel, welches fast vollkommen bei  $184-185^\circ$  überging und nur sehr wenig von höher siedenden Antheilen, die das Pinakon sein müssen, enthielt.

Die Analyse ergab stets etwas zu wenig Kohlenstoff, auch nachdem durch mehrtägiges Verweilen über Baryumoxyd und schliesslich durch Behandeln mit etwas Natrium getrocknet worden war. Eine Aenderung des Siedepunktes fand dabei nicht statt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O$ : Proc. C 77.14, H 11.43,

1) mit BaO 2 Tage lang getrocknet: » » 76.10, 76.13, » 11.58, 11.42,

2) » » 2 Wochen » » » 76.24, 76.21, » 11.53, 11.35,

3) » Natrium » » » 76.38, 76.34, » 11.45, 11.29.

Der Alkohol ist ungesättigt, denn eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff entfärbt sich beim allmählichen Zusetzen sofort,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 201, 42.

bis fast genau 2 Mol.  $\text{Br}_2$  zugegeben sind, ohne dass Bromwasserstoffbildung bemerkbar würde.

Dieser unsymmetrische Diallylisopropylalkohol wurde weiter in mit Eis gekühlten Gefässen mit Bromwasserstoffgas gesättigt, die Einleitung des Gases nach einigen Tagen Stehens wiederholt und dann die homogene Flüssigkeit in eiskaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene Oel wurde noch mehrmals mit Wasser und zuletzt mit verdünnter, eiskalter Sodalösung gewaschen, in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Aether vollkommen abgedunstet. Es hinterblieb ein Oel, welches 50.07 pCt. Brom enthielt.

Das blosse Additionsproduct



sollte 52.98 pCt., das aus diesem möglicherweise entstandene Tribromür  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}_3$  sogar 65.76 pCt. Brom enthalten.

Das Oel wurde daher nochmals mit Bromwasserstoff gesättigt und im verschlossenen Gefäss allmählich auf  $70^\circ$  erhitzt, dann wie vorher gereinigt. Der Bromgehalt entsprach nun der Formel des zweifach gebromten Alkohols, wogegen der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$

Procente: C 35.76, H 5.96, Br 52.98.

Gef.       "       " 36.61,   " 5.89,   " 52.66, 52.64, 52.70, 52.88.

Dass dieses Oel noch eine, durch Bromwasserstoff nicht veränderte Hydroxylgruppe enthält, lehrt die Behandlung mit Phosphorpentabromid. Beim Vermischen in abgekühltem Gefäss trat sofort Bromwasserstoffentwicklung ein. Es wurde nach einiger Zeit auf  $50^\circ$  erwärmt, das flüssige Gemenge in Eiswasser gegossen und nach vollendeter Umsetzung das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether zuletzt im Vacuum abgedunstet. Der Rückstand besass jetzt einen Bromgehalt von 66.73 und 66.92 pCt. gegen den theoretischen Werth der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}_3$  von 65.76 pCt.

Der Dibrom-Dipropylisopropylalkohol wurde nun (81 g) mit absolutem Alkohol (85 g) vermischt und nach Zusatz von 70 g oxydfreiem Zinkstaub 10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde vom Zinküberschuss abfiltrirt, letzterer noch mit etwas Alkohol ausgewaschen und mit viel Wasser versetzt, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, die abgehobene Aetherschicht verdunstet, das zurückbleibende Oel aber der fractionirten Destillation unterworfen. Es erwies sich als ein complicirtes Gemenge, aus dem durch sehr oft wiederholte Rectification zwei Hauptantheile, 137—140° und 158—160°, isolirt werden konnten.

Die Fraction 137—140° ist nach der Verbrennung augenscheinlich ein Kohlenwasserstoff. Zur weiteren Reinigung wurde er einigemal

mit Natrium destillirt und ging nun vollständig von 138—139° über. Die Verbrennungsanalyse führte zur Formel  $C_9H_{20}$ :

Analyse: Ber. Procente: C 84.37, H 15.63.  
Gef. » » 83.40, 83.28, » 15.34, 15.33.

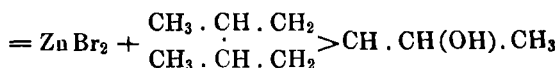
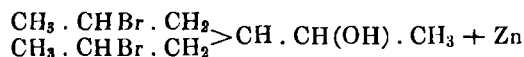
Die Substanz hält wahrscheinlich etwas einer sauerstoffhaltigen Verbindung hartnäckig fest.

Für das Vorhandensein eines gesättigten Nonans, wahrscheinlich des Dipropyläthylmethans,  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , spricht auch der ermittelte Werth der Molekularrefraction.

Dichte bei 20° = 0.7407, Brechungsexponent bei 20° für die Na-Linie 1.41564, daher Molekularrefraction gefunden 43.34 statt 43.53 Theorie.

Die Fraction 158—160° bestand aus einem sauerstoffhaltigen und alkoholartigen Körper, der bromhaltigen Schwefelkohlenstoff nicht entfärbt. Er wurde nach längerem Stehen über Baryumoxyd rectificirt, wobei er zwischen 158—159° überging, und dann verbrannt.

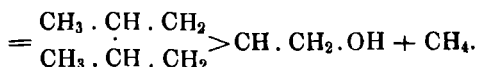
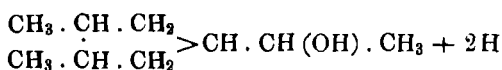
Die Ergebnisse der Analyse liessen sich nicht auf die Formel des erwarteten Dimethyl- $\alpha$ -oxäthylpentamethans,  $C_9H_{10}O$ ,



zurückführen, sondern sprachen eher für  $C_8H_{16}O_4$ ,

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}O$  Procente: C 76.06, H 12.68,  
» »  $C_8H_{16}O$  » » 75.00, » 12.50,  
Gef. » » 74.44, 74.45, » 12.70, 12.64,

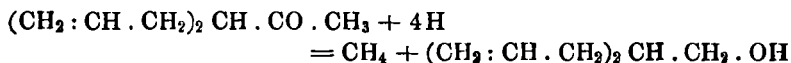
obgleich auch für diese der Kohlenstoffgehalt noch etwas zu tief lag. Ein solcher Alkohol hätte durch Abspaltung von Methyl entstehen können, etwa



Freilich liegen Analogien für derartige Reactionen bis jetzt nicht vor. Verständlicher erscheint die Annahme, dass dem Alkohol  $C_9H_{18}O$  noch hartnäckig etwas Wasser beigemischt geblieben war. Denn hätte der Körper auf 97.87 pCt.  $C_9H_{18}O_4$  noch 2.13 pCt. Wasser oder 1 Mol. des letzteren auf nahezu 6 Mol. des Alkohols enthalten, so hätte er, übereinstimmend mit den Analysenergebnissen C 74.45 pCt., H 12.65 pCt. liefern sollen.

Es ist deshalb noch immer wahrscheinlich, dass der gesuchte Ringalkohol vorgelegen hat. Leider war die noch bleibende Menge des Präparates allzu gering, um vorläufig weitere Versuche anzustellen.

Möglicherweise hätte die Abspaltung von Methyl übrigens auch schon aus dem Diallylisopropylalkohol bei der Reduction des Diallylacetons stattfinden können:



oder  $\text{C}_8 \text{H}_{14} \text{O}$ , denn auch jener Alkohol gab trotz sorgfältigen Trocknens, wie oben angeführt, gegenüber der Formel  $\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{O}$  stets bis 0.8 pCt. zu wenig Kohlenstoff bei richtiger Wasserstoffzahl. Dass ein solcher Diallyläthylalkohol nicht vorlag, geht aus der folgenden Mittheilung hervor, nach welcher der Diallyläthylalkohol nicht wie der Diallylisopropylalkohol bei  $184-185^\circ$ , sondern bei  $170-173^\circ$  siedet.

Der untersuchte Diallylisopropylalkohol ist daher sicher ebenfalls noch wasserhaltig, und zwar ein Gemenge von ungefähr 99 pCt. des reinen Alkohols  $\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{O}$  mit 1 pCt. Wasser, gewesen. Ein solches nämlich

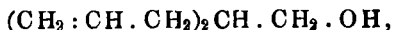
verlangt Procente C	76.37,	H	11.43;
es wurde gefunden	»	»	76.38, » 11.45.

### 365. Erwin Oberreit: Darstellung des Diallyläthylalkohols.

[Mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Um zu dem 3.4-Dimethylpentamethenylcarbinol zu gelangen, habe ich zunächst die Darstellung des Diallyläthylalkohols,



durchzuführen versucht, und zwar von der Diallylessigsäure aus durch Ueberführung ihres Ammonsalzes in das Acylamid, Umwandlung desselben in das Nitril, Reduction des letzteren zur Aminbase des Diallyläthyls und Zersetzung derselben durch Salpetrigsäure.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut ätherische Lösung der Diallylessigsäure erhält man das Ammonsalz als krystallinische Abscheidung, welche auf dem Saugfilter gesammelt, mit Aether gewaschen und im Vacuum zu trocknen versucht wurde. Da es sehr hygroskopisch ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, theilweise Ammoniak verliert und wieder in die Säure übergeht, so wurde es sofort in Glasröhren, später im Autoclaven 6 Stunden lang auf  $230-260^\circ$  erhitzt. Hierbei findet selbstverständlich die Umwandlung zum Diallylacetylamid,

