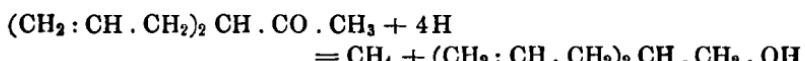


Möglicherweise hätte die Abspaltung von Methyl übrigens auch schon aus dem Diallylisopropylalkohol bei der Reduction des Diallylacetons stattfinden können:



oder  $C_8H_{14}O$ , denn auch jener Alkohol gab trotz sorgfältigen Trocknens, wie oben angeführt, gegenüber der Formel  $C_9H_{16}O$  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°, sondern bei 170—173° siedet.

Der untersuchte Diallylisopropylalkohol ist daher sicher ebenfalls noch wasserhaltig, und zwar ein Gemenge von ungefähr 99 pCt. des reinen Alkohols  $C_9H_{16}O$  mit 1 pCt. Wasser, gewesen. Ein solches nämlich

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

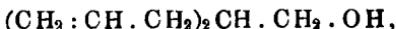
---

### 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 kry-stallinische 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° erhitzt. Hierbei findet selbstverständlich die Umwandlung zum Diallylacetyl amid,

$(CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 CH \cdot CO \cdot ONH_4 = H_2O + (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 CH \cdot CO \cdot NH_3$ , nur theilweise statt. Das Product bildet eine weisse Krystallmasse, welche vor der Wasserluftpumpe abgesaugt wurde. Aus der Lösung,

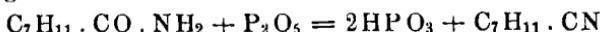
welche von etwas freier Säure sauer reagirt und überdies unverändertes Ammonsalz enthält, lässt sich noch etwas gelöstes Amid erhalten, wenn man sie mit Alkali neutralisiert und ausäthert. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Auszüge wird zu dem ausgeschiedenen Amid gegeben und das Ganze aus warmem Wasser umkristallisiert. Man erhält es so in prachtvollen, langen Nadeln, die bei 82.5° scharf schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 265°.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO.

Procente: N 10.07.

Gef. » » 10.52.

Das Amid wurde mit einem kleinen Ueberschuss über die der Gleichung:



entsprechende Menge Phosphorsäureanhydrid gemengt und aus schwer schmelzbarer Glasretorte destillirt. Dabei ging ein zunächst bräunlich gefärbtes, durch wiederholtes Rectificiren vollständig farblos werdendes, leicht bewegliches, angenehm riechendes und süß schmeckendes Oel über, welches starkes Lichtbrechungsvermögen besass. Der Siedepunkt lag bei 186—188°. Die Ausbeute an dem reinen Körper betrug gegen 40 pCt. der Theorie. Eine Stickstoffbestimmung ergab den der Formel C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N entsprechenden Werth:

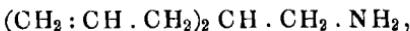
Analyse: Ber. Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.49.

Es lag also das gesuchte Diallylacetonitril,



vor. Das Nitril lässt sich in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht und mit guter Ausbeute zu Diallylähylamin,



reduciren, wenn man auf einmal nur geringe Quantitäten des Nitrils (nicht über 10 g) anwendet und etwa ein Zehntel mehr als die berechnete Menge Natrium in die vorher am Rückflusskühler schon zum Kochen erhitzte Lösung einträgt, so dass die Reaction stürmisch abläuft. Man verdünnt schliesslich mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, äthert etwas unverändertes Nitril aus, übersättigt die saure Lösung stark mit Kalilauge und entzieht der Flüssigkeit das freie Amin abermals durch Ausschütteln mit Aether. Durch Abdunsten und Rectificiren gewinnt man etwa 70 pCt. der theoretischen Menge in Gestalt einer sehr unangenehm riechenden, farblosen, stark ätzenden Flüssigkeit vom Sdp. 167°, welche schnell Wasser anzieht, stark alkalisch reagirt und deren Dämpfe beim Hinzubringen von etwas Salzsäure Nebel bilden.

Die Analyse ergab zwar etwas zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff, aber gut stimmende Zahlen für die beiden anderen Elemente.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_3 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$

Procente: C 76.80, H 12.00, N 11.20.

Gef. » » 75.84, 75.90, » 12.29, 12.20, » 11.46.

Auch bei dieser Reduction werden daher die Allylgruppen nicht gesättigt, da den Formeln:

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$  13.38 pCt. und  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$  14.73 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Das Chlorwasserstoffsalz ist zwar krystallinisch, zerfliesst aber so leicht an der Luft, dass man es kaum ohne Wasseraufnahme abwägen kann. Mit Platinchlorid giebt seine Lösung einen in Wasser sehr schwer löslichen, gelben Niederschlag von der Formel  $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl})_2 \text{PtCl}_4$ , welcher beim Glühen 29.29 pCt. Platin statt 29.51 pCt. hinterliess.

Die neutrale wässrige Lösung des Chlorwasserstoffsalzes wurde nun mit der berechneten Menge Silbernitrit in der Kälte zusammengebracht und nach erfolgter Umsetzung die klare Lösung vom Chlor-silber abfiltrirt. Sie enthält das relativ sehr beständige Nitrit der Basis, welches sich erst bei etwa  $80^\circ$  unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Der Kolben muss mit gut wirkendem Rückflusskübler verbunden sein, wenn nicht eine grosse Menge des entstehenden Alkohols in dem Gase verdampfen soll. Zuletzt destillirt man ab, bis das übergehende Wasser frei von Oeltröpfchen ist. Man äthert dann das Filtrat aus, trocknet mit Baryumoxyd und rectificirt das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel.

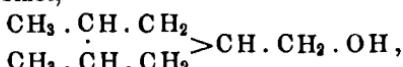
Dasselbe siedet vollständig zwischen 170 und  $173^\circ$ , ist mit Wasser nicht mischbar, nimmt aber von letzterem leicht gewisse Mengen auf, die nur sehr schwer vollständig entfernt werden können. Mit Berücksichtigung letzteren Umstandes gab die Analyse Werthe, welche zu denen für die Formel des Diallylätethylalkohols,

$(\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_3 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ ,  
befriedigend stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 76.19, H 11.11.

Gef. » » 75.47, 75.49, • 11.33, 11.39.

Dieser Alkohol entfärbt eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff sofort und entwickelt mit Natrium stürmisch Wasserstoff. Er wird weiter untersucht werden, namentlich um daraus das Dimethylpentamethenylcarbinol,



zu gewinnen.