

18. C. J. Enklaar:

Die Wagner-Saytzeffsche Reaktion bei Olefin-Aldehyden.

(Eingegangen am 24. November 1915.)

Bei früheren Untersuchungen¹⁾ ist gezeigt worden, daß eine geringe Menge des noch unbekannten Allyl-isoallyl-carbinols (Heptadien-1.5-ol-4) bei der Einwirkung einer Mischung von Crotonaldehyd und Allyljodid auf einen Überschuß von Zink entsteht, während man nach Fournier²⁾ arbeitend eine Ausbeute von 29 % des Alkohols erzielte. Konnte damals nur der unreine Alkohol (bei der Dehydratation Hepatatrien³⁾ vom Schmp. -15° (unkorr.) und vom Sdp. 112° gebend) erhalten werden, so gelang es mir jetzt, auch den reinen Alkohol darzustellen, indem die Synthese mit dem Bromide statt mit dem Jodide ausgeführt wurde, wie auch schon Fournier²⁾ es empfahl.

Darstellung des Allyl-isoallyl-carbinols.

36.6 g Allylbromid, Sdp. $69.3-69.7^{\circ}$, und 21.2 g Crotonaldehyd⁴⁾, Sdp. $102.2-102.5^{\circ}$ bei 762 mm, schnell über Chlorcalcium getrocknet, wurden in dem gleichen Volumen wasserfreien Äthers gelöst. Die Mischung wird allmählich zu 19.7 g Zinkwolle gegeben, die sich in einem mit Kohlensäure gefüllten und mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet. Da die Flüssigkeit nicht vollkommen wasserfrei war, wurde der Inhalt des Kolbens gelinde erwärmt, bis die Reaktion ein-

¹⁾ Chem. Weekbl. 10, 60 [1913] und 10, 188 [1913].

²⁾ Bl. [3] 11, 124 [1894].

³⁾ Die Analyse des Kohlenwasserstoffs wurde noch nicht mitgeteilt:

0.1257 g Sbst.: 0.4123 g CO_2 , 0.1227 g H_2O .

C_7H_{10} . Ber. C 89.27, H 10.73.

Gef. » 89.44, » 10.92.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid wurde kein Kalomel abgeschieden. Daher wurde geschlossen, daß 1.3.5-Heptatrien vorliege.

⁴⁾ Der nach P. L. Vignier (A. ch. [8] 28, 433 [1913]) dargestellte Crotonaldehyd hatte die Konstanten: $d_4^{20.5} = 0.8477$; $n_D = 1.43195$; $n_D = 1.43620$; $n_B = 1.44692$ bei 20.5° . $M_a = 21.431$; $M_D = 21.616$; $M_B = 22.076$; $EM_a = 1.19$; $M_B - M_a = 0.645$. F. Eisenlohr (Habilitationsschrift, S. 61 [1910]) fand: $M_a = 21.29$; $M_D = 21.47$; $M_B = 21.93$; $M_B - M_a = 0.64$; $EM_a = 1.05$ und Sdp. $101.5-103^{\circ}$, während Delépine (C. r. 150, 535 [1910]) für EM_D den Wert $EM_a = 1.25$ erhielt. Für diese letzte Konstante fand Eisenlohr 1.17 und ich 1.316. Das von mir benutzte Präparat wurde eine Woche über Chlorcalcium getrocknet.

setzte, was durch Aufsieden des Äthers bemerkbar wurde. Im Verlauf einiger Stunden wurde das Ganze unter gleichzeitiger Kühlung in den Kolben getropfelt, und wenn der größte Teil des Zinks in Lösung übergegangen war, im Wasserbade während einer halben Stunde bis zum Sieden erhitzt. 2.15 g Zink blieben unumgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene Zinkhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die saure Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Flüssigkeit mit einer Lösung von NaHCO_3 durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther aus dem Wasserbade verjagt worden war, wurde aus einem Ladenburg-Kolben bei 24 mm im Kohlensäurestrome fraktioniert. Nach Entfernung eines unter 70° übergehenden Vorlaufs erhielt man:

I. $70-71^\circ$ (8.8 g); II. $71-72.3^\circ$ (5.8 g); III. $72-75^\circ$ (1.2 g); IV. $\pm 116^\circ$ (0.9 g), während 6.1 g unreine, höher siedende Produkte im Kolben zurückblieben. Das ganze Produkt ist bromfrei. Gesamtgewicht der Fraktionen: 23.5 g; Ausbeute an innerhalb 3° siedendem Alkohol 48.7 %. Nachdem noch zweimal unter den gleichen Umständen fraktioniert worden war, wurden 3 g vom Sdp. $68-68.3^\circ$ (a) und 2 g vom Sdp. $68.3-69.1^\circ$ (b) bei 24 mm erhalten; die Ausbeute an reinem, innerhalb 1° siedendem Alkohol beträgt also 16.5 % der theoretischen. Beim Verarbeiten größerer Mengen steigt die Ausbeute ein wenig.

Da Crotonaldehyd nach Vigui¹⁾ leicht darzustellen ist, genügt diese nicht gerade hohe Ausbeute zur Weiterführung der Untersuchung, um so mehr in den Fraktionen a) und b) der Alkohol rein enthalten ist. Das Präparat wird durch längeres Stehen auf geglühtem Natriumsulfat entwässert²⁾.

Eigenschaften des Allyl-isoallyl-carbinols.

0.1145 g Subst.: 0.3134 g CO_2 , 0.1096 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 74.94, H 10.78.

Gef. » 74.64, » 10.71.

Sdp. $156-156.7^\circ$ bei 765 mm unter Zersetzung (Abspaltung von Wasser und Bildung höher siedender ($>160^\circ$) Produkte; $d_4^{14.8}_{(\text{vac.})} = 0.8668$; $n_D = 1.45193$; $n_D = 1.45527$; $n_D = 1.46294$; $n_D = 1.46959$ bei 13.7° .

	M_c	M_D	$M_3 - M_c$	$M_7 - M_c$
I. Ber. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ } 2 nach Auwers und Eisenlohr	34.892	35.116	0.729	1.157
Gef.	34.848	35.070	0.732	1.170

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Gelegentlich enthielt bei einer anderen Darstellung das Reaktionsprodukt Brom; die Anwesenheit eines kleinen Überschusses von Zink und nachheriges Aufsieden scheinen diesen Übelstand zu beseitigen.

Zwischen den Fraktionen a) und b) bestehen keine nennenswerten Differenzen.

Von den chemischen Eigenschaften seien vorläufig nur die glatte Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat und die Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff bei ein wenig erhöhter Temperatur erwähnt.

Ebenso wie Crotonaldehyd habe ich auch Tiglinaldehyd und Methyl-äthyl-acrolein umgesetzt; auch beidiesen Reaktionen wurden Alkohole erhalten, die noch weiter untersucht werden, und zur Synthese von 1.3.5-Trienen verwendet werden sollen.

Ich bin mit der Fortführung der Synthesen dieser Substanzen weiter beschäftigt und bitte, mir dieses Gebiet noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Haag, im November 1915.

19. A. Hantzsch und A. Schwiete: Über die Isomerie der Benzil-*o*-carbonsäuren und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 6. Dezember 1915.)

Im Anschluß an die Untersuchung des einen von uns über die Chromoisomerie der farblosen und gelben Dioxytterephthalsäure-Derivate, die als eine Phenol-Enol-Isomerie erwiesen worden ist¹⁾, haben wir die schon von C. Graebe und seinen Mitarbeitern nachgewiesenen farblosen und gelben Formen der Benzil-*o*-carbonsäuren und ihre Derivate genauer untersucht, auch hier eine Chromoisomerie nachgewiesen und diese als eine Keton-Oxylacton-Isomerie erkannt, womit die Annahme C. Graebes bestätigt wurde, daß die gelben Formen Derivate der echten Benzil-carbonsäuren und die farblosen Formen die isomeren Oxylacton-Derivate sind.

Von Hrn. C. Graebe, dem wir für die freundliche Übersendung einiger seiner Präparate bestens danken, sind bereits beschrieben worden die beiden Modifikationen der Monocarbonsäure, und von der farblosen Dicarbonsäure, der sogenannten Diphthallylsäure, teils farblose, teils gelbe Salze; ferner neben den gelben Dialkylestern auch farblose Ester, die allerdings nach den Befunden von Juillard²⁾ und namentlich von Hönigsberger³⁾ für Monoalkylester gehalten wurden. Da aber diese farblosen Ester von uns doch als Dialkylester und gleich den gelben Estern als monomolar erwiesen werden konnten,

¹⁾ B. 48, 797 [1915].

²⁾ A. 242, 224.

³⁾ A. 311, 266.