

44. H. Hübner und Lellmann: Ueber einen Dijodpropylalkohol und einen Monojodallylalkohol.

In einem früheren Hefte dieser Berichte¹⁾ haben wir über zwei bei der Einwirkung von Jod auf Allylalkohol erhaltene Verbindungen eine vorläufige Mittheilung gebracht. Dem dort Gesagten haben wir jetzt noch Einiges hinzuzufügen.

Dijodpropylalkohol, $C_3H_5J_2OH$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist das Trocknen des käuflichen Allylalkoholes und die Verdünnung mit Chloroform, wie wir es früher angaben, überflüssig. Man erhält den Dijodpropylalkohol sehr glatt, wenn man zu 25 g gepulvertem Jod 10 g Allylalkohol unter stetem Umrühren hinzusetzt. Die Vereinigung geht unter Wärmeabgabe vor sich, und nach einiger Zeit wird die erst flüssige Masse krystallinisch. Den Ueberschuss des angewandten Allylalkoholes entfernt man durch Abpressen der Krystalle zwischen Fliesspapier. Man erhält diesen Dijodpropylalkohol in verfilzten Nadeln, welche sich an der Luft sofort braun färben; wäscht man dieselben mit sehr verdünnter Natronlauge, so werden sie farblos, nehmen jedoch bald in Folge einer Jodabscheidung die braune Farbe wieder an. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser; sie schmilzt bei $45^\circ C$ unter Zersetzung. Die Krystalle zeigen bei gewöhnlicher Temperatur eine für einen festen Körper ausserordentliche Flüchtigkeit, die wohl durch eine langsame Zersetzung in Allylalkohol und Jod, bewirkt wird. Der Jodgehalt der Verbindung wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben etwas zu niedrig gefunden.

0.8943 g der Verbindung wurden in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgame zersetzt und lieferten 1.3338 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
J	81.41 pCt.	80.60 pCt.

Monojodallylalkohol, $C_3H_4J.OH$.

Erwärmt man eine Lösung des Dijodpropylalkoholes in Chloroform bis zum beginnenden Sieden und lässt sie, nach der dadurch bewirkten theilweisen Verdampfung des Chloroforms erkalten, so bleibt eine braune, theerige Masse zurück, welche kleine harte Krystalle von Monojodallylalkohol enthält. Man entfernt die braune Massen durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliesspapier löst die Krystalle in Eisessig und fällt den Jodallylalkohol aus dieser Lösung durch Wasser wieder aus. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, und schliesslich

¹⁾ Diese Berichte XIII, 460.

die farblos gewordene Masse aus Alkohol oder Essig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist eine unbefriedigende; aus 300 g Dijodpropylalkohol erhielten wir nur 20 g Jodallylalkohol. Es wurden daher mehrere Versuche angestellt, um eine bessere Ausbeute zu erzielen. Als Zersetzungsmittel wurden Binatriumcarbonat, Natriumhydroxyd in dünnen Lösungen und kochendes Wasser angewendet, allein die Ausbeute war in diesen Fällen noch kleiner. Nicht besser wirkte Bleihydroxyd auf die alkoholische Lösung von Dijodpropylalkohol ein. Die Flüssigkeit entfärbte sich nach kurzer Erwärmung und wurde sodann filtrirt und abgedampft; zurück blieb ein farbloses, schweres Oel, aus welchem sich einige Krystalle von Jodallylalkohol abschieden. Das Oel wurde von diesen abgossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Unter starker Zersetzung und Jodabscheidung ging zwischen 100° C und 150° C. eine bewegliche Flüssigkeit über. Diese wurde wieder destillirt; unter abermaliger Zersetzung gingen zwischen 80 und 100° einige Tropfen über, die bei nochmaliger Destillation zwischen 75 und 95° C. siedeten. Da eine Wiederholung dieses Versuches nicht weiter führte, wurde dieser Theil der Untersuchung aufgegeben.

Der Jodallylalkohol bildet bei langsamer Krystallisation dicke farblose Prismen, welche bei 160° C. schmelzen; er ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.3790 g der Verbindung lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.2691 g Kohlendioxyd und 0.1047 Wasser.

I. 0.3405 g der Verbindung wurden in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zersetzt und lieferten 0.4342 g Jodsilber.

II. 0.3143 g lieferten bei derselben Behandlungsweise 0.4012 g Jodsilber.

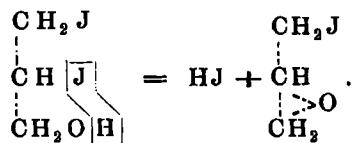
	Berechnet	Gefunden	
C	19.57	19.36 pCt.	
H	2.72	3.07 -	
O	8.69	—————	
		I.	II.
J	69.02	68.75	68.98 pCt.
	<u>100.00</u>		

Um die Natur dieser Verbindung festzustellen, wurde das Verhalten derselben gegen Benzoylchlorid und Essigsäure-Anhydrid untersucht.

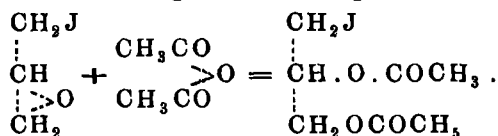
5 g Jodallylalkohol wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre 4 bis 5 Stunden lang auf 180° C. erhitzt. Nach der Abkühlung fanden sich im Rohre Krystalle vor, die von einer Flüssigkeit bedeckt waren. Die Untersuchung der Krystalle und der Flüssigkeit ergab, dass Jodallylalkohol und Benzoylchlorid nicht auf einander eingewirkt hatten. Bei der Wiederholung

des Versuches führte eine Erhitzung auf 190 bis 200° C. eine vollständige Verkohlung des Röhreninhaltes herbei. Ganz dieselben Beobachtungen wurden bei einer Behandlung der Jodverbindung mit Essigsäure-Anhydrid gemacht.

Da diese Verbindung mit Benzoylchlorid keine Umsetzung gab, so lag der Gedanke nahe, dass hier kein Alkohol vorläge, sondern ein nach folgender Gleichung gebildetes Jodpropylenoxyd (Epijodhydrin):

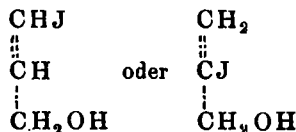


Allein dieser Annahme widerspricht der Umstand, dass Essigsäureanhydrid bei starker Erhitzung im verschlossenen Rohr nicht auf die fragliche Verbindung einwirkt. Ein Jodpropylenoxyd würde aber einen Diacetäther nach folgender Gleichung bilden:



Sollte diese Verbindung ein Jodpropylenoxyd sein, so müsste sie verschieden sein von Reboul's ¹⁾ Epijodhydrin, welches durch Umsetzung von Jodkalium mit Epichlorhydrin erhalten worden ist. Dasselbe bildet eine zwischen 160° C. und 180° C. siedende Flüssigkeit, während die von uns als Alkohol angesprochene Verbindung bei 160° C. schmilzt.

Unsere Verbindung muss also nach den vorliegenden Versuchen als Alkohol betrachtet werden. Welche der beiden Formeln



diesem Monojodallylalkohol aber zukommt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Göttingen, im Januar 1881.

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] LX, 5.