

454. Georg Wagner: Synthese ungesättigter Alkohole.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Bereits vor sechs Jahren ist in russischer Sprache eine allgemeine Darstellungsweise ungesättigter Alkohole, welche ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern ausgearbeitet habe, beschrieben worden¹⁾. Dieselbe beruht auf der Einwirkung von Zink auf ein äquimoleculares Gemenge von Allyljodür mit den Aldehyden und wurde ihre allgemeine Anwendbarkeit damals am Acetaldehyd, Valeral und Oenanthol, später²⁾ am Oxymethylen dargethan. Da über diese Arbeit nicht referirt worden ist und da in der letzten Zeit derselbe Gegenstand auch in einem anderen Laboratorium³⁾ behandelt wird, so gebe ich im Nachenden eine kurze Zusammenstellung der erlangten Resultate.

Die Reaction mit den drei ersten Aldehyden wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, d. h. man liess eine Auflösung des betreffenden Aldehyds in der molecularen Menge Allyljodür zu Zinkspähnen unter Abkühlen zutropfen und destillirte nach erschöpfter Einwirkung und nach Zugabe von viel Wasser das Reactionsproduct ab. Letzteres wurde nach dem Entwässern fractionirt und die den ungesättigten Alkohol enthaltende Fraction vermittelst Essigsäureanhydrid in den Essigester, aus welchem man durch Verseifen den reinen Alkohol regenerirte, umgewandelt.

Auf diese Weise erhielt Kufschinoff aus Acetaldehyd Methylallylcarbinol, als eine bei 115=116° (750) siedende, dem Aethylvinylcarbinol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche in 8 Volumen Wasser löslich ist. $D_0^0 = 0.852$; $D_0^{20} = 0.834$.

Analyse: Ber. Proc.: C 69.76, H 11.62.

Gef. » » 69.65, 69.71, » 11.76, 11.78.

Der Alkohol addirt zwei Atome Brom und bildet ein dickflüssiges Dibromid.

Analyse: Ber. Proc.: Br 65.04.

Gef. » » 64.59, 64.80.

Das Acetat siedet bei 133° (743 Min.); $D_0^0 = 0.911$; $D_0^{20} = 0.891$.

Analyse: Ber. Proc.: C 65.62, H 9.37.

Gef. » » 65.39, 65.37, » 9.46, 9.48.

Sein Dibromid ist gleichfalls eine syrupartige Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Proc.: Br 55.55.

Gef. » » 55.46.

¹⁾ Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen. Warschau 1888, 99—113.

²⁾ Protokolle der Naturforscherversammlung in Moskau im Januar 1894.

³⁾ Fournier, Bull. soc. chim. [3] 11, 359.

Die Oxydation dieses Alkohols ist in den Berichten bereits beschrieben ¹⁾.

Isobutylallylcarbinol wurde von Sokoloff aus Valeral dargestellt und von Kufschinoff weiter untersucht. Es siedet bei 162—163° (748); $D_0^0 = 0.854$; $D_0^{21} = 0.834$.

Analyse: Ber. Proc.: C 75.00, H 12.5,
Gef. » » 74.75, 74.70, » 12.64, 12.64.

Sein Dibromid hat dieselben Eigenschaften, wie die vorhergehenden.

Analyse: Ber. Proc.: Br 55.55.
Gef. » » 56.10, 55.80.

Das Acetat siedet bei 178.5—179.5° (760); $D_0^0 = 0.889$; $D_0^{20.5} = 0.871$.

Analyse: Ber. Proc.: C 70.58, H 10.58.
Gef. » » 70.51, 70.39, » 10.77, 10.57.

Der Alkohol liefert bei der Oxydation mit Permanganat das zugehörige Glycerin. Dieses wurde aus den Oxydationsproducten in gewöhnlicher Weise mit Aether extrahirt und repräsentirte sich als ein beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrendes Oel. Das erstarrte Glycerin wurde durch Umkrystallisiren aus Aether in seidenartigen Tafeln vom Schmp. 50° gewonnen. Es schmeckt süßlich.

Analyse: Ber. Proc.: C 59.30, H 11.11.
Gef. » » 59.01, 59.09, » 11.40, 11.18.

Ausser diesem neutralen Producte und flüchtigen Säuren (Isovaleriansäure und Ameisensäure) wurde noch die Isoamyloxyessigsäure,



als eine ölige, in Wasser nicht leicht lösliche Flüssigkeit erhalten. Ihr Silbersalz krystallisirt aus Wasser in Tafeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 42.68.
Gef. » » 42.55, 42.42.

Das Calciumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in radialen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 5.2, Ca 12.12.
Gef. » » 6.0, » 12.48.

Hexylallylcarbinol aus Oenanthol ist von Remisoff und Kufschinoff studirt worden. Es ist ein dickflüssiges Liquidum, von schwachem, an Oenanthol erinnerndem Geruch, Sdp. 211—212° (751) $D_0^0 = 0.850$.

Analyse: Ber. Procente: C 76.92, H 12.82.
Gef. » » 76.79, 76.75, » 13.13, 13.03.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3350.

Das Bromadditionsproduct ist unbeständig. Das Acetat siedet bei 224—225° (738.7).

Analyse: Ber. Procente: C 72.72, H 11.11.

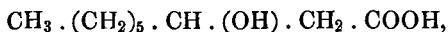
Gef. » » 72.52, » 11.40.

Bei der Oxydation des Alkohols wurde ein Glycerin erhalten, welches ebenso wie das Glycerin aus Isobutylallylcarbinol krystallisirt und bei 78° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 11.58.

Gef. » » 62.91, 62.85, » 11.79, 11.70.

Von sauren Producten wurden Oenanthylsäure und β -Oxynonon-säure,



erhalten. Letztere ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich und krystallisirt daraus in Nadeln vom Schmp. 48—51°.

Analyse: Ber. Procente: C 62.07, H 10.34.

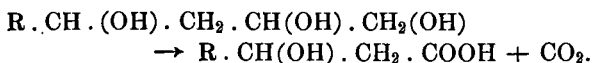
Gef. » » 61.90, 61.82, » 10.54, 10.60.

Das Silbersalz dieser Säure krystallisirt in undeutlichen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 38.48.

Gef. » » 38.55, 38.72.

Aus dem Mitgetheilten ersieht man, dass die drei ungesättigten Alkohole bei der Oxydation mit Permanganat Glycerine liefern. In diesen werden dann die beiden benachbarten hydroxylirten Kohlenstoffatome weiter oxydirt und dadurch um ein Kohlenstoffatom ärmere β -Hydroxysäuren gebildet:



Die Säuren der Essigsäurereihe können als weitere Oxydationsproducte der Hydroxysäuren, oder auch als directe Oxydationsproducte der Glycerine, welche vermuthlich sich in mehreren Richtungen oxydiren, betrachtet werden.

Allylcarbinol ist von Ginzberg aus Oxymethylen dargestellt worden. Diese Untersuchung bot ein besonderes Interesse, da Allylcarbinol der soviel besprochenen und dennoch bisher unbekanntem Vynlessigsäure correspondirt und man hoffen durfte, es würde gelingen, ihn in dieselbe überzuführen. Wegen der Unlöslichkeit des Oxymethylens in Allyljodür liefert die Reaction nur geringe Ausbeute. Um diese zu verbessern, hat es sich als zweckmässig erwiesen, das Oxymethylen mit dem Jodür längere Zeit, bis zu drei Monaten, unter zeitweiligem Schütteln zu digeriren und erst dann die Mischung in kleinen Portionen zu gut gekörntem Zink, welches sich in einem durch Wasser abgekühlten Rundkolben befindet, zu geben. Die Reactionsmasse muss von Zeit zu Zeit tüchtig umgerührt werden. Zu einer jeden Operation wurden gewöhnlich 400 g Jodür und die ent-

sprechende Menge des Oxymethylens verwendet und dieses Gemenge in 4—5 Tagen allmählich zum Zink zugefügt. Nach erfolgter Zugabe liess man die Reactionsmasse noch einige Tage stehen, setzte dann viel Wasser hinzu, filtrirte und unterwarf das Filtrat der Destillation. Unterlässt man das Filtriren, so wird bei der Destillation viel Methylalkohol, welcher von dem Allylcarbinol nur schwer zu scheiden ist, gebildet. Der sehr leicht in Wasser lösliche ungesättigte Alkohol wird aus der zuerst übergehenden wässrigen Flüssigkeit durch Potasche abgetrennt, getrocknet und fractionirt. Zur weiteren Reinigung wurde er vermittelst Essigsäureanhydrid in das Acetat übergeführt, und aus diesem durch Verseifen als eine bei 113.5° (748) siedende Flüssigkeit gewonnen. Es sind bisher 4.5 Kilo Allyljodür verarbeitet und aus je 400 g desselben in den günstigsten Fällen 12—15 g reinen Allylcarbinols erhalten worden. Der neue Alkohol hat einen ziemlich angenehmen, zugleich aber auch die Schleimhäute schwach angreifenden Geruch. Er hält sehr hartnäckig Wasser zurück, sodass die letzten Spuren desselben selbst nach langem Digeriren mit Calciumoxyd nicht entfernt werden konnten. Deshalb war der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig ausgefallen.

Analyse: Ber. Procente: C 66.67, H 11.11.
 Gef. » » 66.18, 66.16, » 11.45, 11.33.

Das Dibromid des Allylcarbinols ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 16 mm unter geringer Zersetzung zwischen 131 — 141° übergeht. D_4^{20} der nicht destillirten Verbindung = 1.976.

Analyse: Ber. Procente: Br 68.97.
 Gef. » » 68.58, 68.71.

Das Acetat siedet bei 125° (750); $D_4^{20} = 0.934$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.16, H 8.77.
 Gef. » » 62.89, 62.75, » 8.92, 8.97.

Sein Dibromid ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 23 mm ganz constant bei 143 — 144° siedet. $D_4^{20} = 1.762$.

Analyse: Ber. Procente: Br 58.39.
 Gef. » » 58.19, 58.32.

Bei der Oxydation mit Permanganat liefert der Alkohol das zugehörige Glycerin, welches als farbloser, sehr hygroskopischer Syrup in gewöhnlicher Weise extrahirt wurde. Es schmeckt süß, zugleich aber auch brennend, siedet bei 18 mm bei 190 — 191° .

Analyse: Ber. Procente: C 45.28, H 9.43.
 Gef. » » 44.98, 44.82, » 9.45, 9.50.

Sein Triacetat siedet bei 17 mm bei 163 — 164° . $D_4^{20} = 1.155$.

Analyse: Ber. Procente: C 51.72, H 6.90.
 Gef. » » 51.69, 51.59, » 6.93, 6.90.

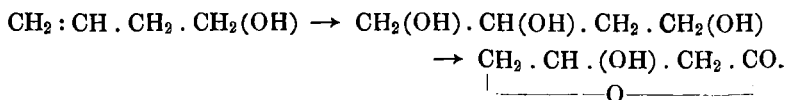
Von sauren Producten liess sich nur Ameisensäure, welche in das Bleisalz übergeführt wurde, constatiren.

Analyse: Ber. Procente: Pb 69.69.
 Gef. » » 69.64.

Da man vermuthen durfte, es könne das Glycerin bei geeigneter Oxydationsbedingungen das entsprechende Oxy lacton geben, so wurden 9 g desselben mit soviel 4 proc. Permanganatlösung, dass 5 Atom Sauerstoff zur Einwirkung gelangen konnten, behandelt. Die erhaltene eingedampfte Salzmasse wurde mit Alkohol extrahirt; die von diesen aufgenommene Salzmasse so lange mit Aether behandelt, bis die letzten Spuren des rückständigen Glycerins entfernt waren und alsdann in derselben Weise, wie Urban bei der Isolirung des Oxyvalerolactons verfuhr¹⁾, behandelt.

Die gewonnene, ölarartige, in Wasser äusserst leicht, in Aether hingegen sehr schwer lösliche, syrupartige Flüssigkeit hatte sofort nach dem Extrahiren vollkommen neutrale Reaction, wurde aber selbst nach kurzem Verweilen im Exsiccator sauer. Da nun das Oxy lacton deshalb als solches nicht analysirt werden konnte, so wurde es mit einer titrirten Lösung von Baryumhydrat erwärmt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und gewogen. Auf diese Weise liess sich berechnen, dass in dem entstandenen Baryumsalze 35.71 pCt. Baryum statt der für dioxybuttersaures Baryum berechneten 36.53 pCt. enthalten waren. Das Baryumsalz stellt, ebenso wie dioxyvaleriansaures Baryum einen dicken Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war, vor. Aus diesem Salze wurde mittelst Calciumsulfat das Calciumsalz, welches die gleichen Eigenschaften hatte, dargestellt und letzteres durch Silbernitrat in das Silbersalz übergeführt. Dieses erwies sich aber noch viel unbeständiger als das entsprechende Salz der Dioxyvaleriansäure, und begann sofort nach dem Abscheiden sich zu schwärzen.

Aus den beschriebenen Oxydationsversuchen folgt erstens, dass der neue Alkohol wirklich Allylcarbinol ist und zweitens, dass sein Glycerin, abweichend von den vorherbeschriebenen, ein Oxy lacton giebt. Dieses abweichende Verhalten lässt vermuthen, dass die Bildung des letzteren durch Oxydation derjenigen primären Alkoholgruppe des Glycerins, welche in den anderen Glycerinen fehlt, d. h. der alleinstehenden, erfolgt:



Ein Versuch, Allylcarbinol in die Vinylessigsäure durch Chromsäuregemisch überzuführen, lehrte, dass dieses Oxydationsmittel in der

¹⁾ Ann. d. Chem. 268, 34.

Hauptsache tief eingreifend wirkt und es wurden nur Spuren eines nach Acrolein riechenden Aldehyds und einer Säure, deren Natriumsalz verharzte, erhalten.

Die Oxydation des Dibromallylcarbinols wurde unter den von Tollens¹⁾ für Dibromallylalkohol angegebenen Bedingungen vermittelt Salpetersäure ausgeführt. Die dabei gewonnene bromhaltige Säure wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Exsiccator bis zum constanten Gewicht aufbewahrt. Es restirte ein dicker, gelblicher Syrup, welcher nicht fest wurde und bei der Brombestimmung sich als ein Gemenge der Dibrombuttersäure mit dem entsprechenden Bromlacton erwies.

Analyse: Ber. für $C_4H_6Br_2O_2$ Procente: Br 65.04.

Gef. » » 63.65, 63.55.

Die Untersuchung dieser Säure, welche von Ginzberg auch durch Oxydation des Tetrabromdiallylcarbinols erhalten worden ist, und die Ueberführung derselben in Vinylessigsäure wird vorbehalten.

Aus dem Mitgetheilten ersieht man, dass die Aldehyde gegenüber dem Jodzinkallyl sich den Ketonen analog verhalten, während die Eigenschaft, sich mit den Zinkalkylen zu verbinden, nur den Aldehyden allein zukommt.

455. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber das Methylbetaïn des Anhydroecgonins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Bei der Ueberführung von Anhydroecgonin in *p*-Methylendihydrobenzoësäure und weiterhin in *p*-Toluylsäure war es Einhorn und Tahara²⁾ gelungen, ein stickstoffhaltiges Zwischenproduct zu isoliren, für welches sie die empirische Formel $C_{10}H_{15}NO_2$ feststellten. Für diese Verbindung, die durch Behandeln von Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat mit feuchtem Silberoxyd erhalten wurde und — wie die Zusammensetzung lehrt — aus dem intermediär gebildeten, offenbar unbeständigen Anhydroecgoninäthylestermethylammoniumhydroxyd durch Abspaltung von Aethyl und Hydroxyl entsteht, stellten

¹⁾ Ann. d. Chem. 167, 226 und 241.

²⁾ Diese Berichte 26, 324.