

Es bedarf jedenfalls noch einer erneuten Untersuchung, um die Natur dieser Aminosäure ganz sicher festzustellen. Wenn sie sich wirklich unter den Spaltprodukten der Proteine befinden sollte, so würde nach den bisher bekannten Eigenschaften ihre Isolierung keine leichte Aufgabe sein.

462. Johann Reif: Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Crotonaldehyd, und das optische Verhalten der Produkte.

(Eingegangen am 20. Juli 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Diese Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Grignard vorgenommen, sie sollen einen Beitrag zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen liefern. Ich beschränke mich hier auf ein kurzes Referat über die Arbeit, die in extenso als These der Universität Lyon (1907) veröffentlicht wurde.

Der zu diesen Untersuchungen verwendete Crotonaldehyd war nach der Methode von Grignard und Reif¹⁾ hergestellt worden, deren Prinzip darin besteht, die Kondensation des Äthanal durch Natriumsulfit bei Gegenwart eines gleichen Volumens Äther und einer sehr geringen Menge Wassers hervorzurufen, wobei das gebildete Aldol durch seine Auflösung in Äther der polymerisierenden Wirkung des Natriumsulfits entzogen wird.

Dieses Verfahren liefert, wie wir gezeigt haben, reines Aldol, das bei Anwendung der gewöhnlichen Methode nur deshydratiert zu werden braucht.

Es werden hierbei an Crotonaldehyd 45—50% der theoretischen Menge, bezogen auf das angewandte Äthanal, gewonnen; der Verlust erklärt sich ausschließlich durch die teilweise Verflüchtigung des Aldehyds während der Kondensation.

Hr. Grignard hat bereits die Einwirkung des Crotonaldehyds auf Magnesiummethyljodid und Magnesiumisoamylbromid untersucht²⁾. Ich habe diese Versuchsreihe ergänzt, indem ich die Magnesiumderivate der Bromide des Äthyls, Propyls, Isopropyls und Isobutyls darauf einwirken ließ.

Die angewandte Methode ist genügend bekannt, so daß eine neue Beschreibung derselben überflüssig ist. Ich erhielt auf diese Weise

¹⁾ Bull. soc. chim. 1907, 114.

²⁾ Thèse de Doctorot, Lyon 1901; Ann. chim. et pharm. 1901.

das Hexenol-2.4, das Heptenol-2.4, das 5-Methylhexenol-2.4, das 6-Methylheptenol-2.4 in Ausbeuten von 30—65% je nach den angewandten Organomagnesiumverbindungen.

Freie Kohlenwasserstoffe sind in dem Rohprodukt nicht vorhanden, wohl aber Polymere, von denen ich indessen keine zu isolieren vermochte.

Diese Alkohole sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten, deren Siedepunkte gleichmäßig steigen, und die normale Molekularrefraktionen besitzen. Sie deshydratieren sich weder durch Destillation bei gewöhnlichem Druck, noch durch Ätherifikation mittels Essigsäureanhydrid.

Obwohl ich mit vollständig reinen Stoffen und mit Phenylisocyanat von Kahlbaum arbeitete, konnte ich nie Phenylurethane erhalten, sondern stets nur Diphenylharnstoff.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Kälte gehen diese Alkohole in die entsprechenden Chloride über. Diese Chloride scheinen übrigens nicht imstande zu sein, unter Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Salzsäure abzuspalten. Tatsächlich erhielt ich aus 4-Chlorhexen-2 beim Erhitzen auf 120° mit Kalilauge in Methylalkohol nur 4-Methoxyhexen-2.

Diese Erscheinung hat ihren Grund in der dem Chlor benachbarten Doppelbindung und ließ sich schon auf Grund mehrerer älterer Untersuchungen voraussagen¹⁾.

Mit 1-proz. Kaliumpermanganat nach der Methode von Wagner oxydiert, liefern diese Alkohole die entsprechenden Glycerine.

Die Überführung dieser Äthylenalkohole in Diäthylenkohlenwasserstoffe konnte mittels ihrer Chloride nicht durchgeführt werden. Ich habe ohne Erfolg die von Klages²⁾ empfohlene Methode versucht, nämlich das Erhitzen mit einem Überschuß an organischen Magnesiumverbindungen, und ich sah mich genötigt, die Einwirkung des Kaliumbisulfats zu benutzen.

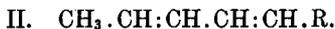
Alle meine Alkohole, die der gemeinsamen Formel entsprechen:



konnten theoretisch geben:



oder



Beispiele für die Bildung eines Kohlenwasserstoffs nach Formel I unter solchen Bedingungen sind nicht bekannt; auch die von mir erhal-

¹⁾ Vaubel, diese Berichte **23**, 1688 [1890].

²⁾ Klages und Klenk, diese Berichte **39**, 2552 [1906].

tenen Körper fällten auch Quecksilberchlorür weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung und entsprechen daher der Formel II.

Von meinen Alkoholen und von zwei anderen derselben Serie, die von Hrn. Grignard schon früher hergestellt waren, ausgehend, stellte ich die folgenden Kohlenwasserstoffe dar:

Pentadien-2.4, Hexadien-2.4, Heptadien-2.4, 5-Methylhexadien-2.4, 6-Methylheptadien-2.4, 7-Methyloctadien-2.4, die ich zum größten Teil durch ihre Dibromhydrate oder ihre krystallisierten Tetrabromide charakterisierte.

Sie sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, von wenig angenehmem, mehr oder weniger knoblauchartigem Geruch, und sie zeigen alle eine starke Exaltation der Molekular-Refraktion.

Diese Erscheinung stimmt übrigens vollkommen mit anderen Beobachtungen überein, die mehrere Chemiker, insbesondere J. W. Brühl, in analogen Fällen bei Körpern machten, welchen die Konstitution $>C:CH.CH:C<$ zukommt, und Hr. Prof. Brühl¹⁾ hat vor kurzem gezeigt, daß man diese Erscheinung als ein wichtiges physiko-chemisches Gesetz betrachten kann.

Experimenteller Teil.

Ich will zuerst die Alkohole und ihre Derivate und dann die Kohlenwasserstoffe beschreiben.

Alkohole.

Pentenol-2.4. Es war schon von Hrn. Grignard hergestellt worden; ich habe untersucht:

Das Chlorid $CH_3.CH:CH.CHCl.CH_3$; es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 103—106° nicht unzersetzt siedet.

Ber. Cl 33.64. Gef. Cl 33.97.

Das entsprechende Glycerin, $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_3$ (Pentantriol-2.3.4), bildet eine dicke, schwach gelbliche Flüssigkeit von etwas bitterem Geschmack, die bei 244—246° siedet (nicht korr.). Sie ist in Alkohol und in Wasser löslich.

$C_5H_{12}O_3$. Ber. C 50.00, H 10.00.

Gef. » 49.90, » 10.28.

Sein Triacetat, erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Überschuß bei 150—160°, siedet bei 241—243° und krystallisiert aus Äther in schönen, farblosen Nadeln, die bei 121° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 900 [1906].

Hexenol-2.4, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, eine bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch. Sdp. 85—87° bei 118 mm und 133—135° bei gewöhnlichem Druck. Ausbeute 65%.

Ber. C 72.00, H 12.30.

Gef. » 71.94, » 12.00.

$$d_0 = 0.8521, d_4^{25} = 0.8409, n_D^{25} = 1.4312.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30.79. \text{ Ber. } 30.846.$$

Sein Essigsäureester wurde erhalten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° während 6 Stunden. Er stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von angenehmem Geruch und siedet bei 153—155°.

Das korrespondierende Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Sdp. 65—70° unter 110 mm. Unter normalem Druck siedet es bei 122—126° nicht unzersetzt.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. Cl 29.95. Gef. Cl 29.48.

Durch Einwirkung von Kalilauge in methylalkoholischer Lösung auf das Chlorid habe ich das 4-Methoxy-hexen-2 erhalten. Sdp. 110—113°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.79, » 12.65.

Das korrespondierende Glycerin (Hexantriol-2.3.4) ist eine dicke, schwach gelbliche Flüssigkeit.

Sdp. 152—145° unter 20 mm und 256—257° unter normalem Druck. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 53.73, H 10.44.

Gef. » 53.55, » 10.56.

Das Triacetat wurde erhalten durch Essigsäureanhydrid im Überschuß bei 150—160°. Es siedet bei 254—256° und krystallisiert schon während der Destillation.

Heptenol-2.4, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch, der nicht gerade unangenehm ist.

Sdp. 104—105° unter 106 mm und 152—154° unter normalem Druck. Ausbeute 44%.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 73.68, H 12.28.

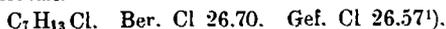
Gef. » 73.65, » 12.43.

$$d_0 = 0.8539, d_4^{20} = 0.8445, n_D^{20} = 1.4373.$$

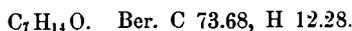
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35.38; \text{ Ber. } 35.449.$$

Essigsäureester. Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, Sdp. 168—170°.

Chlorid. Sdp. 86—90° unter 104 mm, und 140—144° unter normalem Druck, nicht unersetzt.



5-Methyl-hexenol-2.4, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Sdp. 92—94° unter 105 mm, und 139—140° unter norm. Druck.

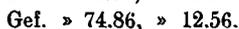


$$d_0 = 0.8496, d_4^{20} = 0.8426, n_D^{20} = 1.438.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35.53. \text{ Ber. } 35.449.$$

Essigsäureester. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 108—110° unter 100 mm Druck.

6-Methyl-heptenol-2.4, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Dies ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ein wenig fadem Geruch.



$$d_0 = 0.8525, d_4^{19} = 0.8389, n_D^{19} = 1.4395.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 40.174. \text{ Ber. } 40.052.$$

Sein Essigsäureester ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 123—126° unter 108 mm Druck.

Dien-Kohlenwasserstoffe.

Diese Kohlenwasserstoffe wurden hergestellt durch Einwirkung von geschmolzenem Kaliumbisulfat auf die vorerwähnten Alkohole. Um eine Polymerisation der Kohlenwasserstoffe durch das Bisulfat möglichst zu verhindern, arbeitete ich mit sehr kleinen Mengen (5 g Alkohol und 15 g pulv. Bisulfat) in kleinen Ballons mit kurzem Hals und unmittelbar umgebogenem Ausflußrohr, um ein Zurückfließen der Flüssigkeit zu verhindern. Damit die Destillation möglichst langsam vor sich ging, erhitzte man allmählich bis zu einer Temperatur, deren Höhe je nach der Art der Alkohole wechselte: auf 180° für den niedrigst siedenden, auf 220° für das Methyloctenol. Man vereinigt die Produkte mehrerer gleichartigen Operationen, neutralisiert mit Natriumbicarbonat, dekantiert, trocknet und fraktioniert. Die niedersiedenden, die Kohlenwasserstoffe enthaltenden Teile werden mehrere-

¹⁾ Ich habe auch das dem 7-Methyl-octenol-2-4 von H. Grignard korrespondierende Chlorid dargestellt. Es siedet bei 124—126° unter 108 mm Druck.

male über Natrium rektifiziert, während die Teile, die noch Alkohol enthalten, von neuem mit Bisulfat behandelt werden. Die Ausbeute war stets sehr gering, höchstens betrug sie 15%.

Pentadien-2.4. $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$. Bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Sdp. 40—41°.

C_5H_8 . Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 87.83, » 11.74.

$$d_0 = 0.7037, d_4^{25} = 0.6794, n_D^{25} = 1.4206.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 25.35. \text{ Ber. } 24.33.$$

Hexadien-2.4. $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$. Bewegliche Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch. Sdp. 80—82°.

C_6H_{10} . Ber. C 87.80, H 12.19.

Gef. » 87.68, » 12.25.

$$d_0 = 0.72656, d_4^{21} = 0.7177, n_D^{21} = 1.4463.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30.47. \text{ Ber. } 28.93.$$

Das Dibromhydrat wurde erhalten durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in der 5-fachen Menge einer bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure und Behandlung mit Wasser nach 12 Stunden. Sdp. 98—102° unter 30 mm, und 199—201° (unkorr.) unter 750 mm Druck. Das Präparat krystallisierte nicht.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.60.

Wahrscheinlich ist es identisch mit dem Dibrom-hexan-2.5, einer von Schramm¹⁾ erhaltenen Flüssigkeit, wobei er vom Butallylmethyl-carbinol (Sdp. 205—216°) ausging, und auch identisch mit dem Dibromhexan von Duden und Lemme²⁾, einem Derivate des Hexandiols (Sdp. 210°). Demjanoff³⁾ hat jedoch ein krystallisiertes Dibromhexan-2.5 beschrieben: Sdp. 210°; Schmp. 38—39°.

Das Hexadien liefert mit Brom, das in Chloroform gelöst ist, bei —10° ein einheitliches Tetrabromid, $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$. Aus Alkohol, Äther und Chloroform umkrystallisiert, schmilzt dieser Körper bei 180° (unkorr.) und sublimiert bei 130°.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$. Ber. Br 79.60. Gef. Br 79.30.

Heptadien-2.4, $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2.\text{CH}_3$. Bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 104—106°.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 636 [1897].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1337 [1902].

³⁾ Chem.-Ztg. **1890**, 145.

C_7H_{12} . Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.38, » 12.76.

$$d_0 = 0.75099, d_4^{21.5} = 0.7327, n_D^{21.5} = 1.4486.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 35.114. \text{ Ber. } 33.533.$$

Sein Tetrabromid bleibt fast ganz flüssig. Im Vakuum über Kalk konnte ich nur einige wenige Nadeln separieren, die bei 112° schmolzen. Die flüssige Portion gab bei der Analyse:

$C_7H_{12}Br_4$. Ber. Br 76.92. Gef. Br 77.03.

5-Methyl-hexadien-2.4, $CH_3.CH:CH.CH:C(CH_3)_2$. Bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Sdp. 97—99°.

C_7H_{12} . Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.33, » 12.66.

$$d_0 = 0.7387, d_4^{24.5} = 0.7192, n_D^{24.5} = 1.4266.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 34.24. \text{ Ber. } 33.53.$$

6-Methyl-heptadien-2.4, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH(CH_3)_2$. Bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 114—116°.

C_8H_{14} . Ber. C 87.27, H 12.72.

Gef. » 87.93, » 12.92.

$$d_0 = 0.7516, d_4^{25} = 0.7401, n_D^{25} = 1.4397.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 39.55. \text{ Ber. } 38.136.$$

7-Methyl-octadien-2.4, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$. Bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 149°.

C_9H_{16} . Ber. C 87.09, H 12.90.

Gef. » 86.98, » 13.17.

$$d_0 = 0.7653, d_4^{18} = 0.7521, n_D^{18} = 1.4543.$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 44.66. \text{ Ber. } 42.739.$$

Sein Dibromhydrat ist eine Flüssigkeit, die unter 16 mm Druck bei 124—126° siedet.

$C_9H_{16}Br_2$. Ber. Br 55.94. Gef. Br 55.78.

Das Tetrabromid siedet bei 184° unter 18 mm Druck ohne merkliche Zersetzung. Es war nicht krystallisiert zu erhalten.

$C_9H_{16}Br_4$. Ber. Br 72.04. Gef. Br 71.64.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Molrefraktionen für die untersuchten Alkenole-2.4 und Dialkylene-2.4 zusammen.

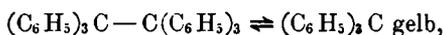
	MRD		Differenz (Exaltation)
	Gef.	Ber.	
Alkenole-2.4			
Hexenol-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH ₃ . . .	30.79	30.85	- 0.06
Heptenol-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	35.38	35.45	- 0.07
5-Methyl-hexenol-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH(OH).CH(CH ₃) ₂ . .	35.53	35.45	+ 0.08
6-Methyl-heptenol-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH(OH).CH ₂ .CH(CH ₃) ₂	40.17	40.05	+ 0.12
Dialkylene-2.4			
Pentadien-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH:CH ₂	25.35	24.33	+ 1.02
Hexadien-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH:CH.CH ₃	30.47	28.93	+ 1.54
Heptadien-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH:CH.CH ₂ .CH ₃	35.11	33.53	+ 1.58
5-Methyl-hexadien-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH:C(CH ₃) ₂	34.24	33.53	+ 0.71
6-Methyl-heptadien-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH:CH.CH(CH ₃) ₂	39.55	38.14	+ 1.41
7-Methyl-octadien-2.4 CH ₃ .CH:CH.CH:CH.CH ₂ .CH(CH ₃) ₂	44.66	42.74	+ 1.92
Mittel der Exaltationen bei den Dialkylenen			+ 1.36

Chemisches Institut der Universität Lyon.

**463. B. Flürscheim: Notiz zur Abhandlung von
J. Schmidlin über farbloses und farbiges Triphenylmethyl.**

(Eingegangen am 23. Juli 1908.)

Auf Grund seiner interessanten Beobachtungen bringt Schmidlin im letzten Heft der »Berichte« für das Triphenylmethyl u. a. die Gleichgewichtsformel,



in Vorschlag. Diese Auffassung, welche die gelbe Farbe des reaktionsfähigen Teils in Beziehung zu Tschitschibabins Formel bringt, ist bereits von mir vor 3 Jahren vertreten worden, wie aus folgen-