

Kupferacetat als Kupfersalz ausgefällt und mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Zur sicheren Charakterisierung wurde es noch in die oben beschriebene Phenylisocyanat-Verbindung übergeführt.

Die Oxalsäure findet sich in der ätherischen Salzsäure gelöst und wurde als Calciumsalz isoliert.

### 633. A. Reformatsky: Synthese von Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-5}.OH$ .

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Vor unseren im Jahre 1900 begonnenen Untersuchungen waren die aliphatischen ungesättigten Alkohole von der Formel  $C_nH_{2n-5}.OH$  vollkommen unbekannt.

Im Jahre 1903 haben wir unsere Mitteilung<sup>1)</sup> »Über die Einwirkung von Allyljodid und Zink auf monochloressigsäures Äthyl« gedruckt, in der wir angeben, daß diese Reaktion uns den ersten aliphatischen Alkohol aus der Reihe  $C_nH_{2n-5}.OH$  — das Allyl-methyl-diallyl-carbinol — geliefert hat. In dieser Mitteilung haben wir auch ein Schema für die betreffende Reaktion aufgestellt und den allgemeinen Charakter dieser Reaktion bei der Darstellung von Alkoholen mit drei Äthylenbindungen hervorgehoben.

In demselben Jahre<sup>2)</sup>, angeregt durch die im Druck erschienene Mitteilung von Houben<sup>3)</sup> über eine neue Alkylierungsmethode von Säureestern mittels der Grignardschen Halogenmagnesiumalkyle und über die darauf basierende Synthese von tertiären Alkoholen, haben wir eine Synthese des Triallylcarbinols, das wir bei der Einwirkung von Allyljodid und Zink auf chlorkohlensaures Äthyl erhielten, beschrieben.

Endlich haben wir im Jahre 1905 noch eine Reihe Mitteilungen über die Synthese folgender allylierter Alkohole: Äthyl-diallyl-carbinol, Propyl-diallyl-carbinol und Isopropyl-diallyl-carbinol und eine zusammenfassende Notiz: »Zur Synthese der einatomigen ungesättigten Alkohole der Reihe  $C_nH_{2n-4}O$ « gedruckt.

Auf solche Weise hat sich die neue Reihe  $C_nH_{2n-5}.OH$  von ungesättigten aliphatischen Alkoholen mit drei Doppelbindungen im Molekül herausgebildet. Diese Reihe wird nun ausführlich in vorliegender Abhandlung beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 157.

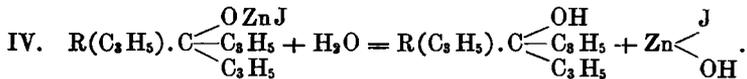
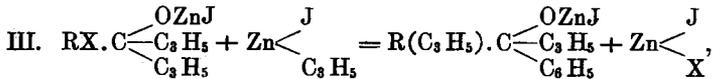
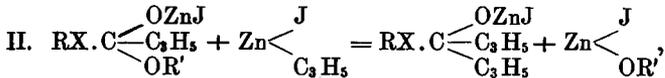
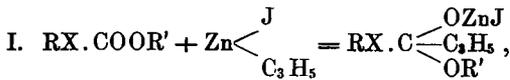
<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 1017.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 3087 [1903].

Andere Repräsentanten dieser Reihe sind vorläufig noch unbekannt. Unsere Methode erscheint vorläufig als die einzige Darstellungsweise für Alkohole von der Formel  $C_nH_{2n-5}.OH$ .

Vor unseren Arbeiten wurden nur zwei Versuche, diese Reaktion zu studieren gemacht: der erste stammt von A. Butlerow, der zweite von S. Reformatsky: ersterer<sup>1)</sup> erhielt bei der Reaktion zwischen Zinkmethyl und Chlorkohlensäureester fast ausschließlich einfachere Spaltungsprodukte der in Reaktion genommenen Substanzen, und der zweite Forscher<sup>2)</sup> konnte seine Reaktion zwischen Zink, Allyljodid und Chlorkohlensäureäthylester gar nicht näher verfolgen<sup>3)</sup>.

Das Schema unserer Reaktion stellen wir uns folgendermaßen vor<sup>4)</sup>:



Unsere Untersuchungen haben, wie aus dem Folgenden ersichtlich sein wird, gezeigt, daß das angegebene Schema nur eine von den Richtungen der Reaktion zwischen  $\text{JZnC}_3\text{H}_5$  und Estern der halogensubstituierten Säuren ausdrückt.

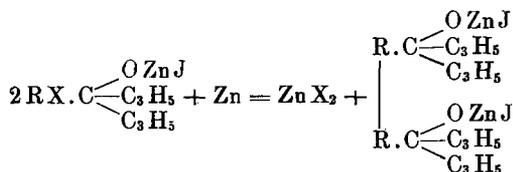
<sup>1)</sup> Ztschr. f. Chem. 1863, 484.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 19, 298.

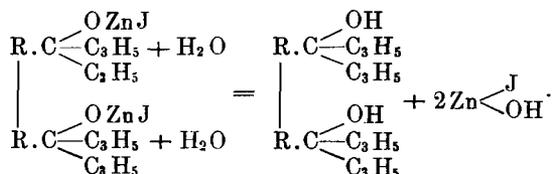
<sup>3)</sup> Nach der Drucklegung unserer Arbeiten erschienen, außer der erwähnten Arbeit von Houben, folgende Arbeiten mit Halogenestern und magnesiumorganischen Verbindungen (hauptsächlich der aromatischen Reihe): Henry (Chem. Zentralbl. 1904, I, 636; 1906, II, 15), Süßkind (diese Berichte 39, 226[1906]), Dalebroux (Chem.-Ztg. 1906, 222), Klages (Chem. Zentralbl. 1906, II, 53) u. a.; bei allen diesen Forschern verlief die erwähnte Reaktion unter Bildung von Alkoholen.

<sup>4)</sup> R bedeutet ein zweiwertiges Kohlenwasserstoffradikal, R' ein einwertiges und X ein Halogenatom.

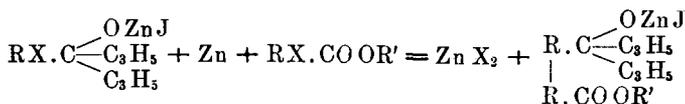
Die zweite, von uns aufgeklärte Richtung ist folgende: Sobald sich nach der Gleichung II die Verbindung  $\text{RX} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{O ZnJ} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$  gebildet hat, verbinden sich, infolge der Anwesenheit von überschüssigem Zink, welches zwei Halogenatome X bindet, zwei solche Moleküle mit einander:



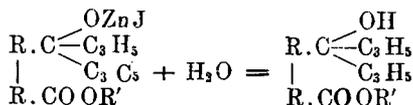
Nach Zersetzung mit Wasser liefert diese Verbindung das tetraallylierte Glykol nach der Gleichung:



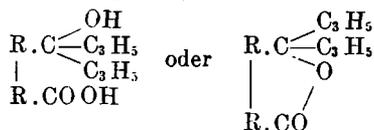
Die dritte Richtung besteht in der Einwirkung derselben, nach II entstehenden Verbindung auf ein Molekül unveränderten Halogen-säureesters in Gegenwart von Zink:



nach Zersetzen mit Wasser:



entsteht ein Ester der diallylierten Oxyssäure; wenn dabei Verseifung des Esters stattfindet, so entsteht entweder die diallylierte Oxyssäure selbst oder unter günstigen Umständen deren Lacton:



Endlich ist es uns noch gelungen, bei der Synthese des Triallylcarbinols noch die Bildung von Crotonsäure festzustellen, augenscheinlich als Resultat der Einwirkung von Zink auf  $C_3H_5J$  und  $Cl.COOC_2H_5$ .

### Experimenteller Teil.

#### 1. Einwirkung von Allyljodid und Zink auf Chlorkohlensäureäthylester. Synthese des Triallylcarbinols.

Die Reaktion zwischen Allyljodid, Zink und Chlorkohlensäureäthylester wurde gemäß obigem Schema hauptsächlich in der Richtung der Bildung von Triallylcarbinol  $(C_3H_5)_3C.OH$  erwartet.

Zu dieser Synthese wurden auf 1 Mol. Chlorkohlensäureester 3 Mol. Allyljodid genommen, und zwar: auf 200 g der ersteren 930 g (anstatt der theoret. 929.03 g) des zweiten. Das Gemisch wurde in dem doppelten Volumen absolut trocknen Äthers gelöst und, sorgfältigst mit Eiswasser gekühlt, langsam tropfenweise durch einen Tropftrichter zu vollkommen trockenem, vor der Reaktion geglühtem und mit trockenem Äther gewaschenem granuliertem Zink zugegossen, welchem ein wenig vollkommen trockner Zinkspäne und ein dem Gemische von Halogenester und Allyljodid gleiches Volum trocknen Äthers zugegeben war.

Das Reaktionsgefäß wurde während des Zugießens und dann noch 7—10 Stunden lang nach dem Zugießen mit Eiswasser abgekühlt, da die Reaktion ohne Abkühlung dermaßen heftig verläuft, daß der Flascheninhalt herausgeschleudert wird.

Die ersten zugegossenen Anteile werden sofort entfärbt, und dies findet fast bis zur Hälfte des Zugießens statt, dann aber verschwindet die Farbe nicht mehr. Nachdem alles zugegeben worden war, ließen wir die Flasche unter dem Abzuge bis zum möglichsten Verschwinden des Geruches von Allyljodid stehen, was in verschiedenen Fällen 1—3 Monate beanspruchte; es gelang uns jedoch nicht, die Reaktionsdauer genau zu ermitteln. Die besten Ausbeuten an Alkohol wurden in jenen Portionen aufgefunden, die lange, d. i. mehr als 1 Monat gestanden hatten. Während des Stehens wurde der Flascheninhalt mehrfach geschüttelt. Der hier in Rede stehende Versuch dauerte 3 Monate.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Flascheninhalt mit Eiswasser zersetzt und mit Wasserdampf destilliert; es resultierten 192 g rohen Produktes.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß 2—3 Stunden lang verseift und nach der Verseifung mit Wasserdampf destilliert; von dem Destillate wurden 160 g rohen Produktes erhalten.

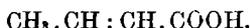
Der Rest in dem Kolben, in dem die Verseifung ausgeführt war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen: dabei wurden 7 g rötlichbraunen Öls mit Fettsäuregeruch erhalten. Bei der Destillation ging die Hauptmenge dieses Öles zwischen 190—220° über; diese Fraktion fing sofort an, Krystalle abzuschneiden; diese (ca. 4 g) wurden abgetrennt und aus Petroläther umkrystallisiert, wonach sie bei 71—72° schmolzen.

0.1087 g Sbst.: 0.2210 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.

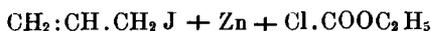
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.81, H 6.97.

Gef. » 55.44, » 6.97.

Das Aussehen der Krystalle und ihr Schmelzpunkt, auch die Ergebnisse der Analyse zeigen, daß wir die feste Crotonsäure vor uns haben:



Ihre Bildung kann man sich leicht aus Vinylessigsäure, CH<sub>2</sub>:CH CH<sub>2</sub>.COOH, vorstellen, und letztere konnte aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J und Cl.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Gegenwart von Zink nach folgender Gleichung entstehen:



bei der Verseifung dieses Esters wurde die Vinyl-essigsäure selbst erhalten, die sich sofort beim Erhitzen in die feste Crotonsäure isomerisiert hat.

160 g des abgeschiedenen farblosen Öls wurden über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und der fraktionierten Destillation (Thermometer i. D.) unterworfen, wobei folgende Fraktionen erhalten worden sind: 1. 80—110° (31 g), 2. 110—170° (3 g), 3. 170—180° (30 g), 4. 180—195° (55 g), 5. 195—200° (24 g), 6. 200—210° (9 g) und 7. ein brauner, zäher Rest (ca. 8 g), nicht ohne Zersetzung destillierbar. Nach wiederholten Destillationen wurde die bei 191—192° siedende Hauptfraktion (55 g) herausfraktioniert. Diese wurde mit folgendem Resultat analysiert:

0.1410 g Sbst.: 0.4066 g CO<sub>2</sub>, 0.1366 g H<sub>2</sub>O. — 0.1366 g Sbst.: 0.3933 g CO<sub>2</sub>, 0.1307 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 78.94, H 10.52.

Gef. » 78.64, 78.52, » 10.76, 10.63.

Diese Zahlen sprechen dafür, daß der von uns erhaltene Alkohol tatsächlich die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O besitzt. Die Ausbeute erreicht fast 40% der theoretischen.

Der erhaltene Alkohol stellt eine bewegliche, farblose, terpenartig riechende Flüssigkeit vor mit der Siedetemperatur 191—192° und dem spez. Gewicht  $d_0^{21} = 0.8783$  und  $d_4^{21} = 0.8781$ ; er ist in Wasser unlöslich und löst sich gut in Weingeist und Äther; er addiert heftig Brom und entfärbt rasch Permanganatlösung. An der Luft wird er kaum oxydiert, wenigstens änderten Portionen davon, die ca. 1½ Jahre lang aufbewahrt wurden, fast gar nicht ihren Siedepunkt. Bei wiederholten Destillationen wird in den ersten Anteilen stets etwas Wasser beobachtet.

Um mich von der Anwesenheit von drei Doppelbindungen in dem erhaltenen Alkohol zu überzeugen, ermittelte ich dessen Molekularrefraktion. Es ergab sich der Brechungsexponent  $n_{21} = 1.4680$  und daraus die Molekularrefraktion:

Mol.-Ref. = 48.13, anstatt der theoretischen

Mol.-Ref. = 43.35, berechnet für  $C_{10}H_{16}O$ .

Das gefundene Inkrement 4.78 spricht deutlich für die Gegenwart von drei Doppelbindungen im Molekül unseres Alkohols (theor. Inkrement = 5.12).

Zwecks Feststellung der alkoholischen Natur der erhaltenen Verbindung versuchten wir mehrmals, den entsprechenden Essigester darzustellen, jedoch ohne Erfolg.

Bromierung. Die Bromierung des Alkohols  $C_{10}H_{16}O$  findet äußerst energisch unter starker Wärmeentwicklung statt. Zur Mäßigung der Reaktion wurde die Bromierung unter starkem Abkühlen in ätherischer Lösung vorgenommen. Die Menge des trocknen Broms wurde berechnet im Verhältnis von 6 Atomen Brom auf je 1 Mol. Alkohol.

Nach Zugabe etwa eines Drittels der Bromlösung beginnt Bromwasserstoff-Ausscheidung. Gegen Ende der Reaktion wurde die Lösung braun und trübe von dem sich aus dem Äther auf den Gefäßwänden ausscheidenden zähflüssigen, öligen Bromid. Nachdem alle Bromlösung verbraucht worden war, wurde das Reaktionsgemisch in eine Glasschale gegossen und sofort in einen dunklen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk gebracht. Das erhaltene Bromid wurde erstmals nach einer Nacht (I), das andere Mal nach zwei Tagen (II) analysiert.

I. 0.3937 g Sbst.: 0.6943 g AgBr. — II. 0.2817 g Sbst.: 0.4821 g AgBr.

$C_{10}H_{16}OBr_6$ . Ber. Br 75.64. Gef. Br 75.05.

$C_{10}H_{15}OBr_5$ . » » 72.58. » » 72.80.

Augenscheinlich stellte die Substanz das erste Mal ein Gemisch des Additionsprodukts von 6 Bromatomen mit dem Produkt, welches ein Bromwasserstoffmolekül verloren hat, vor, und bei der zweiten Analyse war es schon die fast reine Verbindung  $C_{10}H_{15}OBr_5$ .

Oxydation des Alkohols  $C_{10}H_{16}O$  mit Kaliumpermanganat.

Bei den ersten Oxydationsversuchen mit dem Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  habe ich eine 1-prozentige Kaliumpermanganat-Lösung angewendet, um den betreffenden siebenatomigen Alkohol  $C_{10}H_{15}(OH)_7$  zu bekommen. Während der ganzen Versuchsdauer wurden reine Eisstückchen wie in das Gefäß mit dem Alkohol, so auch in die Permanganatlösung geworfen und die Gefäße selbst in Eiswasser gestellt. Das Oxydationsmittel wurde langsam, tropfenweise und unter stetigem Umschütteln zum Alkohol hinzugegossen: die ersten Portionen entfärbten sich momentan, gegen Ende des Zugießens wurde die Entfärbung etwas träger.

Nach Zugabe des ganzen Oxydationsmittels wurde das Gemisch fünfzehn Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Gewöhnlich war die Farbe des Permanganats danach verschwunden. Die Lösung wurde dann vom Mangansuperoxyd abfiltriert, letzteres mehrmals sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, das Waschwasser zur Hauptlösung zugegossen und diese mit Äther extrahiert.

Der Äther nahm nur eine geringe Menge eines Öles auf, das wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. Danach wurde die mit Äther ausgezogene wäßrige Lösung in einigen Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure, in anderen mit Kohlensäure schwach angesäuert und im Vakuum bei  $40-60^{\circ}$  fast bis zur Trockne eingedampft. In Fällen, wo die Verdampfung ohne Vakuum geleitet war, wurde dicker, harziger Schleim erhalten.

Der beim Verdampfen erhaltene Rest wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, letzterer verjagt und das zurückgebliebene dicke, dunkelbraune Öl in Wasser gelöst, durch Kochen mit Tierkohle entfärbt, von neuem eingetrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; die schwachgelbe Lösung wurde im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur eingengt; das Produkt hinterblieb als schwachgelber, sehr dicker Sirup.

Eine besondere Probe zeigte, daß dieser Sirup noch eine bedeutende Menge Mineralsubstanzen, höchstwahrscheinlich Salze organischer Säuren, die sich bei der Oxydation gebildet hatten, enthielt. Zwecks Entfernung dieser wurde das Produkt in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther ausgezogen; die wäßrige Lösung wurde dann mit Kaliumcarbonat gesättigt, zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung mit absolutem Äther gefällt, wodurch ein Teil eines dicken, klebrigen Öles ausfiel. Von der filtrierten alkoholisch-ätherischen Lösung wurden die Lösungsmittel verjagt und der Rest lange Zeit im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen.

Das auf diese Art mehrmals gereinigte Oxydationsprodukt war, wie sich erwiesen hat, immer noch mit Mineralsalzen verunreinigt.

Essigester des Heptits. Da es nicht möglich war, den erhaltenen Heptit auf obige Art zu reinigen, wandten wir uns zu der Darstellung seines Essigesters, zu welchem Zweck der Heptit auf dem Wasserbad fünf Stunden lang unter Rückfluß mit Essigsäureanhydrid, von dem etwas mehr als 7 Mol. auf 1 Mol. Heptit genommen wurden, erhitzt wurde. Danach stellte der Kolbeninhalt eine kohlschwarze, zähe Masse vor, welche in einer Glasschale auf dem Wasserbad bis zum vollkommenen Verdampfen der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids erhitzt und dann mit Äther extrahiert wurde. Nach Verjagen des letzteren hinterblieb ein dunkelbrauner, dicker Sirup, der nach eintägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalk analysiert wurde:

0.1233 g Sbst.: 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O.

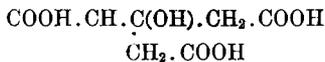
C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>(O.COCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>. Ber. C 52.55, H 6.56.

Gef. » 52.64, » 7.12.

Die angegebene Analyse scheint dafür zu sprechen, daß wir es wirklich mit dem Heptaacetat unseres Heptits zu tun haben.

Oxydation des Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O mit 3-prozentiger Kaliumpermanganatlösung.

Bei der Anwendung eines konzentrierteren Oxydationsmittels beabsichtigten wir, die dreibasische Oxyssäure von der Zusammensetzung



zu erhalten.

Es resultierte aber ausschließlich Oxalsäure.

Viele Versuche haben wir angestellt, um aus dem Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O die Elemente des Wassers abzuspalten und so zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen; dabei gebrauchten wir als wasserabspaltende Mittel verschiedene organische Säuren, jedoch sind diese Versuche bis jetzt resultatlos geblieben: wir haben stets den ursprünglichen Alkohol zurückbekommen.

Ferner haben wir die mit Wasserdampf nicht destillierbaren Reaktionsprodukte untersucht. Nach Beendigung der Destillation mit Wasserdampf wurde das Zink, Zinkhydroxyd und die im Destillierkolben übriggebliebene wäßrige Flüssigkeit sorgfältig mit Äther extrahiert. Der Äther nahm außer organischen Stoffen auch das Jodzink auf. Zur Entfernung des Jodzinks wurde dieser Sirup in Wasser gelöst, einige Zeitlang mit wäßriger Sodalösung gekocht, wobei ein weißer Niederschlag von Zinkcarbonat ausfiel, und dann alles mit Äther sorgfältig ausgezogen. In diesem Falle enthielt der Äther nur eine dicke, braune, organische Substanz, die unter gewöhnlichen Umständen nicht ohne Zersetzung destillierte. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure

getrocknet und bei 12 mm Druck destilliert, siedete sie hauptsächlich um 160°; es trat auch eine höhere Fraktion auf, diese war aber gering und zersetzte sich bei der Destillation.

Die um 160° gesammelte Fraktion stellt einen zähflüssigen, gelben, geruchlosen Sirup vor, der auch nach langem Stehen (1 Jahr) im Vakuumexsiccator, selbst nicht beim Abkühlen mit Schnee-Salz-Gemisch krystallinisch wurde; seine Menge betrug ca. 4 g. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

0.1628 g Sbst.: 0.4467 g CO<sub>2</sub>, 0.1500 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C.OH. Ber. C 75.67, H 9.91.

(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C.OH. Gef. » 74.83, » 10.23.

Das Ergebnis der Analyse scheint am besten mit dem tetraallylierten Äthylenglykol übereinzustimmen. Die Untersuchung dieses Produktes wird weiter verfolgt.

II. Einwirkung von Allyljodid und Zink auf Brom- (und Chlor-)essigsäureäthylester. Synthese des Allylomethyl-diallyl-carbinols<sup>1)</sup>, CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Die Bedingungen dieser Reaktion waren denjenigen der vorigen Reaktion vollkommen analog. Infolge der Hauptrichtung dieser Reaktion sollte erhalten werden und wurde tatsächlich erhalten: Allylomethyl-diallyl-carbinol, CH<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).C(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

In Reaktion wurden auf 1 Mol. Ester 3 Mol. Allyljodid in ätherischer Lösung genommen und zwar: auf 200 g Chloressigester 830 g Allyljodid (anstatt der theoretischen 822.8 g).]

Nach drei Monaten wurde der gesamte Flascheninhalt mit Eiswasser zer setzt und mit Wasserdampf bearbeitet, wobei 75.5 g eines farblosen Ols überdestillierten. Letzteres wurde der Verseifung unterworfen und nach dieser wog das mit Wasserdampf destillierte und über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknete Produkt 57 g.

Bei der Fraktionierung (Thermom. i. D.) sind folgende Anteile erhalten worden: 1. bis 215° (5 g); 2. 215—219° (51 g) und 3. Rest über 219° (ca. 1 g). Aus der zweiten Fraktion wurde bei nochmaliger Destillation eine Fraktion mit dem Sdp. 217° (48 g) gewonnen.

Die alkalische Flüssigkeit, welche im Kolben nach der Wasserdampfdestillation zurückblieb, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen: dieser hinterließ 10 g einer braunen, öllartigen Substanz, die unter anderem auch nach Essigsäure roch: bei der Destillation zer teilte sich das Produkt in kleine Fraktionen, von denen die größte zwischen 230—235° übergang. Wegen Mangel an Material blieb dieser Körper unerforscht.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung s. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 35, 157.

Das Hauptprodukt. Die bei 217° siedende Fraktion wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

0.1035 g Sbst.: 0.3003 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O. — 0.1016 g Sbst.: 0.2962 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 79.51, H 10.84.  
Gef. » 79.13, 79.50, » 10.91, 10.43.

Diese Analysen scheinen zugunsten der Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O zu sprechen. Die Ausbeute beträgt ca. 36% der Theorie.

Der Alkohol C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O stellt einen farblosen, mäßig zähflüssigen Körper mit kaum wahrnehmbarem, etwas pfefferminzartigem Geruch vor; er ist in Wasser unlöslich, dagegen gut in Alkohol und Äther löslich; der Siedepunkt liegt bei 217°. Sein spezifisches Gewicht ist  $d_0^{18} = 0.8823$  und  $d_4^{18} = 0.8822$ . Er addiert heftig Brom und wird von Kaliumpermanganat leicht oxydiert. Von Luft scheint er schwer oxydiert zu werden; bei der Destillation scheidet er anfangs teilweise Wasser aus.

Um die Anwesenheit von 3 Äthylenbindungen in seinem Molekül festzustellen, habe ich seine Molekularrefraktion bestimmt: Der Brechungsexponent ist  $n_D = 1.474$ , woraus Mol.-Ref. = 52.87, anstatt der berechneten Mol.-Ref. = 47.95; das Inkrement 4.92 (anstatt 5.12) deutet klar auf Gegenwart von drei Doppelbindungen in dem Alkohol C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O.

Die Bromierung des Alkohols wurde auf dieselbe Art wie bei Triallylcarbinol durchgeführt; die dabei auftretenden Erscheinungen waren dieselben.

In Betracht der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromid haben wir mehrere Analysen unseres Bromides zu verschiedenen Zeiten nach der Darstellung ausgeführt.

Nach 2 Tagen: 0.4050 g Sbst.: 0.6648 g AgBr. — Nach 5 Tagen: 0.2692 g Sbst.: 0.4372 g AgBr. — Nach 7 Tagen: 0.2181 g Sbst.: 0.3520 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>OBr<sub>6</sub>. Ber. Br 74.29.  
C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>OBr<sub>5</sub>. » » 70.76.  
Gef. » 69.85, 69.05, 68.67.

Danach kann man sehen, daß das erhaltene Bromid zuerst leicht 1 Mol. Bromwasserstoff verliert und wir anstatt des Produkts der vollkommenen Bromierung den Körper C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>OBr<sub>5</sub> in Händen hatten. Dieselben Analysen zeigen, daß der Bromwasserstoffverlust sich nicht auf 1 Mol. beschränkt, sondern weiter schreitet.

Um ein Bromierungsprodukt mit größerem Bromwasserstoffverlust zu gewinnen, haben wir unser Verfahren in einem Falle auf folgende Art modifiziert: das Lösungsmittel entfernten wir nicht im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, sondern zuerst auf einem nicht ganz kochenden Wasserbade und stellten dann das Produkt

auf einen Monat in den Vakuumexsiccator. Die betreffenden Analysen ergaben:

0.2489 g Sbst.: 0.3845 g AgBr. — 0.2253 g Sbst.: 0.3470 g AgBr.

$C_{11}H_{16}OBr_4$ . Ber. Br 66.10. Gef. Br 65.72, 65.54.

Zweifellos hatten wir in diesem Falle das Produkt vor uns, das durch Entfernung von 2 Mol. Bromwasserstoff entsteht.

Endlich haben wir den Alkohol  $C_{11}H_{18}O$  noch mit nur 4 Atomen Brom bearbeitet; in Reaktion wurden folgende Mengen genommen: zu 2 g Alkohol, in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden 4 g (anstatt 3.85 g) Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zugegossen. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben die früheren. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronlauge entfernt. Das Bromid wurde zufällig vergessen und seine Analyse erst nach einem Jahre ausgeführt:

0.3666 g Sbst.: 0.5700 g AgBr.

$C_{11}H_{18}OBr_4$ . Ber. Br 65.83. Gef. Br 66.15.

Das Tetrabromprodukt, auf welches die Analyse hindeutet und welches wir die Absicht hatten darzustellen, erwies sich als eine stabile Substanz.

Oxydation des Alkohols  $C_{11}H_{18}O$  mit Kaliumpermanganat. Die Oxydation wurde mittels 1-prozentiger Lösung im Verhältnis von 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Alkohol ausgeführt, z. B. auf 5 g Alkohol 10 g (anstatt 9.54 g) Kaliumpermanganat. Alle übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben, wie sie bei der Oxydation des Triallylcarbinols angegeben sind.

Das gewonnene Oxydationsprodukt, der erwartete Heptit  $C_{11}H_{17}(OH)_7$ , stellt einen dicken, braunen Sirup, dem viel organische Stoffe beigemischt sind, vor.

Trotz wiederholt angewandter Reinigungsverfahren enthielt das Oxydationsprodukt am Ende noch immer 11.44 % Mineralsubstanzen.

Da wir uns überzeugt hatten, daß in unseren Händen ein noch ziemlich unreines Produkt war und keine Aussicht bestand, es auf obige Art reinigen zu können, unternahmen wir die Darstellung des betreffenden Essigesters. Dieser wurde auf dieselbe Art wie das Acetat des Heptites aus Triallylcarbinol dargestellt und gereinigt.

0.2437 g Sbst.: 0.4908 g  $CO_2$ , 0.1536 g  $H_2O$ . — 0.1283 g Sbst.: 0.2572 g  $CO_2$ , 0.00791 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}(O.COCH_3)_7$ . Ber. C 53.38, H 6.76.

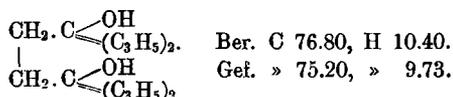
$C_{11}H_{17}O(O.COCH_3)_8$ . » » 54.78, » 6.95.

Gef. » 54.92, 54.67, » 7.00, 6.85.

Die Resultate der Analyse deuten darauf hin, daß wir nur das Pentaacetat vor uns hatten; das Heptit mag unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids ein Molekül Wasser verloren haben und nur sein erstes Oxyd Esterifikation erlitten haben. Bei der Oxydation des Alkohols  $C_{11}H_{18}O$  mit 4-prozentiger Permanganatlösung wurde ausschließlich Oxalsäure erhalten.

Von dem mit Wasserdampf nicht übergegangenem, sondern bei dem Zink und Zinkhydroxyd zurückgebliebenen Produkte wurden 25 g erhalten; der Destillation unter 10 mm Druck unterworfen, lieferte es folgende Fraktionen: 1. 100—110° (3 g); 2. 110—150° (3 g); 3. 150—200° (4 g); 4. 200—213° (10 g); 5. Rest oberhalb 213° (ca. 7—8 g), der sich rasch zu zersetzen anfang. Die ersten drei Fraktionen enthielten Spuren von Halogen. Die Fraktion 200—213° lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

0.1233 g Sbst.: 0.3400 g  $CO_2$ , 0.1080 g  $H_2O$ .



Wie auch bei der Synthese des Triallylcarbinols, stimmt vorliegende Analyse am besten mit den Zahlen für ein tetraallyliertes Glykol überein. Die Untersuchung dieser Substanz wird fortgesetzt.

### III. Einwirkung von Allyljodid und Zink auf $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester<sup>1)</sup>. Synthese des Allyloäthyl-diallylcarbinols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ .

Zu dieser Synthese wurde ein Gemisch von 143 g Brompropionsäureester und 400 g Allyljodid (anstatt 399.3 g, d. h. auf 1 Mol. des ersteren 3 Mol. Allyljodid), in dem dreifachen Volum absoluten Äthers gelöst, genommen.

Die Menge des auf übliche Weise isolierten und verseiften Produktes erreichte 25 g.

Die im Destillierkolben zurückgebliebene alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen; es resultierten 10 g eines rötlichbraunen, ziemlich beweglichen Öles, das den Geruch der Propionsäure besaß und in der Hauptmasse (ca. 3 g) oberhalb 200° siedete.

Der bei der ersten oben erwähnten Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Rest wurde ebenfalls mit Äther ausgezogen und lieferte 52 g eines rotbraunen Öles.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung s. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 1147.

Das mit dem Wasserdampf übergegangene Hauptprodukt wurde nach dem Trocknen über geschmolzenem Kaliumcarbonat dreimal aus einem Kolben mit Fraktionieraufsatz (Thermometer i. D.) destilliert und lieferte eine Hauptfraktion mit dem Sdp. 223—224° (12 g).

0.1112 g Sbst.: 0.3252 g CO<sub>2</sub>, 0.1101 g H<sub>2</sub>O. — 0.1009 g Sbst.: 0.2966 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 80.00, H 11.11.  
Gef. » 79.75, 80.16, » 11.00, 11.26.

Danach besteht diese Fraktion wirklich aus dem vollkommen reinen Produkt — dem Alkohole C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O. Dieser Alkohol stellt ein farbloses Öl mit sehr schwachem terpeninähnlichem Geruche vor, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther dagegen gut löslich ist. Seine Siedetemperatur liegt bei 223—224°. Die Ausbeute beträgt ca. 15% der Theorie. An der Luft oxydiert es sich schwer; bei wiederholten Destillationen scheidet es anfangs etwas Wasser aus. Das spezifische Gewicht ist  $d_0^{22} = 0.8762$  und  $d_4^{22} = 0.8760$ .

Der Alkohol addiert energisch Brom und wird sehr leicht von Chamäleonlösung angegriffen. Beim Brechungsexponent ist  $n_D = 1.4692$ , woraus die Mol.-Ref. 57.24, anstatt der berechneten Mol.-Ref. 52.55 folgt; das Inkrement 4.69 deutet auf die Gegenwart von drei Doppelbindungen. Versuche zur Darstellung des betreffenden Essigesters hatten keinen Erfolg.

Die Bromierung des erhaltenen Alkohols wurde in ätherischer Lösung unter starkem Abkühlen mit Eiswasser ausgeführt. Nach zwei Tagen lieferte die Analyse des Bromids folgendes Resultat:

0.2600 g Sbst.: 0.4209 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OBr<sub>6</sub>. Ber. Br. 72.72.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>OBr<sub>5</sub>. » » 69.08. Gef. Br. 68.88.

Somit stellt das analysierte Bromid nicht das ursprüngliche Produkt vor, sondern das unter Verlust von 1 Mol. Bromwasserstoff entstandene.

Die späterhin ausgeführten Analysen deuteten auf einen ferneren Verlust an Bromwasserstoff; so hatte eine Analyse, welche ca. nach einer Woche ausgeführt wurde, folgendes Resultat:

0.3880 g Sbst.: 0.5985 g AgBr, was 65.63% Brom entspricht; noch später: 0.3128 g Sbst.: 0.4786 g AgBr, was 65.10% Brom entspricht usw.

Die Bestimmung des addierten Broms durch direktes wiederholtes Auswiegen eines und desselben Präparats, das im Vakuumexsiccator aufbewahrt wurde, gab folgendes Resultat:

nach	1	Tage	enthielt	das	Produkt	2.3869	g	Brom
»	4	»	»	»	»	2.3035	»	»
»	7	»	»	»	»	2.1372	»	»
»	9	»	»	»	»	1.9882	»	»
»	14	»	»	»	»	1.9274	»	»
»	2 1/2	Monat	»	»	»	1.7862	»	»

Es scheidet sich also der Bromwasserstoff anfangs ziemlich rasch, dann aber langsamer aus. Die Oxydation des Alkohols  $C_{12}H_{20}O$  mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung lieferte ein Produkt, welches unmöglich von anorganischen Beimengungen befreit werden konnte; deshalb zog ich vor, es in den betreffenden Essigester umzuwandeln, und erhitzte es während 6 Stunden mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß; der entstandene Essigester wurde, wie früher, gereinigt und analysiert.

0.1207 g Sbst.: 0.2410 g  $CO_2$ , 0.0790 g  $H_2O$ . — 0.1362 g Sbst.: 0.2690 g  $CO_2$ , 0.0880 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{19}(O.COCH_3)_7$ . Ber. C 54.16, H 6.94.  
Gef. » 54.45, 53.86, » 7.27, 7.17.

Die Analysen zeigen, daß wir in diesem Falle das Heptaacetat des Alkohols  $C_{12}H_{19}(OH)_7$  vor uns haben.

Das mit dem Wasserdampf nicht übergegangene, sondern bei dem Zink und Zinkhydroxyd zurückgebliebene Reaktionsprodukt wurde gereinigt und der Destillation unter 15 mm Druck unterworfen.

Die zwischen 155—160° siedende Fraktion wurde mit Kupferoxyd verbrannt und lieferte dabei folgende Zahlen:

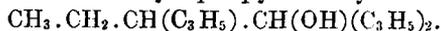
0.1140 g Sbst.: 0.3039 g  $CO_2$ , 0.0983 g  $H_2O$ .

$CH_3.CH.C(C_3H_5)_2$  . Ber. C 73.71, H 9.27.  
|  $>O$   
 $CH_3.CH.CO$  Gef. » 73.49, » 9.58.

Es liegt also das Lacton der symmetrischen  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -diallyl- $\alpha,\beta$ -dimethyl-buttersäure vor. Die Untersuchung dieses Produktes wird fortgesetzt.

#### IV. Einwirkung von Allyljodid und Zink auf $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester<sup>1)</sup>.

##### Synthese des Allylopropyl-diallyl-carbinols



In Reaktion wurden genommen: 200 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester (1 Mol.), 533 g Allyljodid (3 Mol.) und das doppelte Volumen absolut trocknen Äthers. Die Reaktionsbedingungen waren dieselben, wie bei den vorigen Synthesen. Es erwies sich, daß in diesem Falle das Zugießen des Gemisches von halogensubstituiertem Ester und Allyljodid schneller vor sich gehen darf, da mit dem Wachsen des Molekulargewichtes des Esters die Heftigkeit der Einwirkung allmählich fällt.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung s. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 1148.

Das Reaktionsgemisch blieb 10 Monate lang stehen<sup>2)</sup>.

Das destillierte Öl wurde wie früher mit alkoholischer Kalilauge verseift und das in üblicher Weise isolierte Verseifungsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Hauptfraktion mit dem Sdp. 235—236° lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1255 g Sbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.1297 g H<sub>2</sub>O. — 0.1113 g Sbst.: 0.3282 g CO<sub>2</sub>, 0.1133 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 80.41, H 11.34.  
Gef. » 80.18, 80.42, » 11.48, 11.31.

Das Analysenergebnis deutet auf die Zusammensetzung C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O. Die Ausbeute erreicht ca. 20% der Theorie.

Der Alkohol C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O ist eine farblose ölige Flüssigkeit mit terpenartigem Geruch; ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther gut löslich. Der Siedepunkt liegt bei 235—236°; bei wiederholten Destillationen zersetzt er sich etwas unter Wasserabspaltung. Sein spezif. Gewicht ist  $d_0^{19} = 0.8830$  und  $d_4^{19} = 0.8817$ ; Brechungsindex:  $n_{19} = 1.471$ .

Daraus Mol.-Ref. = 61.49, anstatt 57.15; das Inkrement 4.34 deutet auf die Anwesenheit von drei Äthylenbindungen im Molekül des Alkohols C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O.

Es gelang uns nicht, den Essigester des erhaltenen Alkohols darzustellen; an seiner Stelle bildeten sich stets kondensierte Produkte, wahrscheinlich Dehydratationsprodukte, welcher unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids entstanden.

<sup>2)</sup> Bei anderen Versuchen war die Reaktionsdauer verschieden; folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionsdauer.

Versuchs-Nummer	Menge des angewandten Halogenesters	Reaktionsdauer	Ausbeute an Alkohol nach der Verseifung	Ausbeute an sauren Produkten nach der Verseifung	Ausbeute an kondensierten Produkten	Anmerkung
I	50 g	14 Tage	ca. 8 »	2 »	2, 5 »	Lange Reaktionsdauer drückt die Ausbeute an Alkohol nieder und steigert die Ausbeute an kondensierten Produkten
II	100 »	20 »	» 18 »	3 »	» 20 »	
III	200 »	65 »	» 45 »	5 »	» 32 »	
IV	200 »	100 »	» 40 »	9 »	» 52 »	

Bromierung. Der Alkohol  $C_{13}H_{22}O$  reagiert mit Brom sehr heftig unter starker Erhitzung und Bromwasserstoffausscheidung. Die Bromierung wurde in ätherischer Lösung unter guten Abkühlen ausgeführt. Das erhaltene Bromid stand ungefähr 2 Wochen lang im Vakuumexsiccator. Die folgende Analyse zeigt, daß das Bromid nach zweiwöchentlichem Stehen 2 Mol. HBr verloren hat.

0.5728 g Sbst.: 0.8426 g AgBr.

$C_{13}H_{18}OBr_4$ . Ber. Br 62.50. Gef. Br 62.91.

Die Oxydation des Alkohols  $C_{13}H_{22}O$  mit 1-prozentiger Permanganatlösung führte zu einem Produkt, welches bei der Analyse folgendes Resultat lieferte:

0.1090 g Sbst.: 0.2105 g  $CO_2$ , 0.0853 g  $H_2O$ . — 0.0992 g Sbst.: 0.1922 g  $CO_2$ , 0.0787 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{21}(OH)_7$ . Ber. C 52.70, H 9.45,  
Gef. » 52.66, 52.84, » 8.69, 8.81.

Die analysierte Substanz ist, wie die angegebenen Analysen zeigen, ziemlich rein, obwohl sie immer noch eine geringe Menge von Mineralsalzen enthielt.

Zur Kontrolle der Zusammensetzung des analysierten Produktes wurde wie früher der betreffende Essigester dargestellt.

0.1345 g Sbst.: 0.2805 g  $CO_2$ , 0.0890 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{21}O(O.COCH_3)_5$ . Ber. C 56.55, H 7.37.

$C_{13}H_{21}(O.COCH_3)_7$ . » » 54.91, » 7.11.

Gef. » 56.87, » 7.35.

Zweifelloos hat das Essigsäureanhydrid auch in diesem Falle den siebenatomigen Alkohol dehydratisiert, so daß in dem erhaltenen Produkte nur das Pentaacetat des ersten Oxydes vorliegt.

Das mit Wasserdampf nicht übergegangene, sondern bei dem Zink und Zinkhydroxyd zurückgebliebene Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen; zwecks Entfernung des Jodzinks wurde es mehrmals mit 10-prozentiger Sodalösung gekocht. Wiederum mit Äther ausgezogen, stellte das Produkt nach Verjagen des Äthers einen dunkelbraunen Sirup (50 g) vor.

Bei der fraktionierten Destillation unter 14 mm Druck ging die Hauptmasse des Produktes zwischen 161—162° über; diese Fraktion wurde mit folgendem Ergebnis analysiert:

0.1250 g Sbst.: 0.3284 g  $CO_2$ , 0.1182 g  $H_2O$ . — 0.1271 g Sbst.: 0.3345 g  $CO_2$ , 0.1213 g  $H_2O$ .

$C_2H_5.CH.C(C_3H_5)_2$  . Ber. C 71.64, H 10.44.

$C_2H_5.CH.COOC_2H_5$  . Gef. » 71.65, 71.77, » 10.50, 10.60.

Der Analyse zufolge scheint das erhaltene Produkt nichts anderes zu sein, als der Äthylester der  $\gamma$ -Diallyl- $\gamma$ -oxy- $\alpha,\beta$ -diäthylbuttersäure. Die Untersuchung dieser Substanz wird fortgesetzt.

V. Einwirkung von Allyljodid und Zink auf  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester<sup>1)</sup>.

Synthese des Allyloisopropyl-diallyl-carbinols,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ .

Vorliegende Reaktion ist unter anderem auch in der Absicht studiert worden, um den Einfluß zu ermitteln, welchen die Isomerie des Radikals in dem Halogenester auf den Reaktionsverlauf und auf die Eigenschaften der Produkte ausüben könnte.

In Reaktion wurden 250 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester (1 Mol.) und 650 g Allyljodid (3 Mol.) genommen.

Die Reaktionsbedingungen waren dieselben, wie bei den vorigen Synthesen; von dem rohen Produkt wurden ca. 30 g erhalten; die Hauptfraktion mit dem Sdp. 235° lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1238 g Sbst.: 0.3624 g  $\text{CO}_2$ , 0.1262 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1213 g Sbst.: 0.3557 g  $\text{CO}_2$ , 0.1236 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 80.41, H 11.34.

Gef. » 79.83, 79.98, » 11.32, 11.32.

Die Resultate der Analyse sprechen zugunsten der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ . Die Substanz stellt eine farblose, deutlich terpenartig riechende, ölige Flüssigkeit vor, deren Siedepunkt bei 235° liegt; das spezifische Gewicht ist  $d_0^{19} = 0.8942$  und  $d_4^{19} = 0.8928$ ;  $n_{19} = 1.4760$ . Daraus Mol.-Ref. = 61.2. Berechnet Mol.-Ref. = 57.1. Das Inkrement 4.1 deutet auf die Anwesenheit von drei Doppelbindungen im Molekül des Alkohols.

Allyloisopropyl-diallyl-carbinol ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Alkohol und Äther; an der Luft oxydiert es sich nicht merklich; bei wiederholten Destillationen zersetzt es sich etwas unter Wasserabspaltung.

Der Essigester des erhaltenen Alkohols konnte mittels Essigsäureanhydrid nicht dargestellt werden; es bildeten sich nur Kondensationsprodukte.

Die Bromierung lieferte ein Produkt, welches mit folgendem Ergebnis analysiert wurde:

0.3378 g Sbst.: 0.5309 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{OBr}_5$ . Ber. Br 67.45. Gef. Br 66.87.

Das Bromid stellt eine dicke, gelblichbraune Masse vor.

Die Oxydation des Alkohols  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung führte zu einem Produkt, dessen Analyse folgendes Resultat hatte:

0.1385 g Sbst.: 0.2907 g  $\text{CO}_2$ , 0.1140 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1545 g Sbst.: 0.3244 g  $\text{CO}_2$ , 0.1270 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 57.24, 57.26, H 9.14, 9.13.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung s. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 1149.

Die gefundenen Zahlen stimmen am besten mit den theoretisch für  $C_{13}H_{21}O(OH)_3$  berechneten:

C 56.11, H 9.35.

Außer dem Alkohol  $C_{13}H_{21}O$ , der von dem Reaktionsgemisch mit dem Wasserdampf abdestillierte, haben wir auch bei vorliegender Synthese das kondensierte Nebenprodukt ausgeschieden.

Bei der Destillation desselben wurden zwei größere Fraktionen isoliert: 1. 195—200° und 2. 225—300° (14 mm).

Beide Fraktionen wurden mit Kupferoxyd verbrannt.

Die erste Fraktion lieferte folgende Zahlen:

I. 0.1261 g Sbst.: 0.3396 g  $CO_2$ , 0.1160 g  $H_2O$ . — II. 0.1183 g Sbst.: 0.3185 g  $CO_2$ , 0.1083 g  $H_2O$ .

Gef. I: C 73.44, H 10.22.

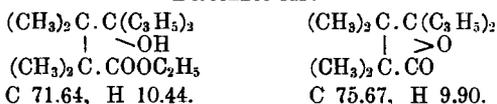
» II: » 73.42, » 10.20.

Die zweite Fraktion gab:

0.1182 g Sbst.: 0.3212 g  $CO_2$ , 0.1094 g  $H_2O$ . — 0.1287 g Sbst.: 0.3500 g  $CO_2$ , 0.1188 g  $H_2O$ . — 0.1503 g Sbst.: 0.4100 g  $CO_2$ , 0.1400 g  $H_2O$ .

Gef. C 74.09, 74.16, 74.39, H 10.28, 10.25, 10.34.

Berechnet für:



Indem ich die Ergebnisse der Analyse mit den theoretischen Daten für den Ester der Oxysäure und für deren Lacton zusammenstellte, habe ich die wahr scheinlichste Voraussetzung gemacht, daß das erhaltene Produkt ein Gemisch beider Körper vorstelle. Zur Begründung dieser Annahme habe ich beide analysierten Fraktionen durch sechsständiges Kochen auf dem Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge verseift. Danach wurde der Alkohol verdampft, der Rest mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Es resultierte nach Verjagen des Äthers eine sehr dicke, dunkelbraune Masse, die, unter 15 mm Druck destilliert, eine Hauptfraktion mit dem Sdp. 195—196° geliefert hat.

0.1385 Sbst.: 0.3830  $CO_2$ , 0.1279  $H_2O$ .

$(CH_3)_2C.C.(C_3H_5)_2$  Ber. C 75.67, H 9.90.

$(CH_3)_2C.CO$  Gef. » 75.41, » 10.26.

Unsere Annahme hat sich somit bestätigt: nach der Verseifung hatten wir zweifellos ein Lacton von angegebener Zusammensetzung vor uns<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nicht wenig Mühe haben wir uns gegeben, um die Reaktion zwischen Allyljodid und Zink (in parallelen Versuchen wurde anstatt Zink Magnesium angewandt) und  $\alpha$ -Bromvaleriansäureäthylester zu studieren; die Untersuchung ist aber nicht vollendet worden. Erwähnt sei, daß die Ausbeuten des be-

## Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf die Ester der halogensubstituierten Säuren in ätherischer Lösung kann als allgemeine Darstellungsmethode für einatomige, ungesättigte Alkohole der Reihe  $C_nH_{2n-5}.OH$  betrachtet werden.

Es erwies sich, daß unter Ersatz des Zinks durch Magnesium die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

2. Außer der Bildung von einatomigen, ungesättigten Alkoholen entstehen bei unserer Methode auch Glykole (im Falle des Chlorkohlensäureesters und Chlor-essigesters) oder Oxysäuren (bei  $\alpha$ -Brombuttersäureester) oder deren Lactone (bei  $\alpha$ -Brom-propionsäureester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester). Die Entstehung dieser Produkte scheint, wie dies im Anfange dieser Abhandlung angenommen wurde, darauf zu beruhen, daß die Übergangsprodukte ihre Halogenatome an das Zink abgeben und ihre Moleküle sich paarweise vereinigen.

3. Die Ausbeuten der Alkohole und der entsprechenden Kondensationsprodukte stehen im umgekehrten Verhältnis.

Als Faktor, welcher die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte bedingt, tritt das Molekulargewicht des an der Reaktion teilnehmenden halogensubstituierten Esters auf: je höher das Molekulargewicht ist, desto geringer fällt die Ausbeute an Alkohol aus, und desto mehr wird von dem Kondensationsprodukt erhalten.

4. Die Intensität der Reaktion fällt gleichzeitig mit dem Wachsen des Molekulargewichts des halogensubstituierten Esters.

5. Halogensubstituierte Ester mit anomaler Struktur liefern schlechtere Ausbeuten an Alkohol und bessere an Kondensationsprodukten.

6. Die Ester der bromsubstituierten Säuren reagieren energischer als diejenigen der chlosubstituierten.

7. Es ist noch eine dritte Reaktionsrichtung konstatiert worden, nämlich die direkte Substitution des Halogenatoms in dem halogensubstituierten Ester durch das Radikal Allyl.

Inwieweit diese Richtung allgemein gültig ist, können wir vorläufig noch nicht angeben, da die betreffenden Untersuchungen noch unvollendet sind.

---

treffenden Alkohols in diesem Falle sehr gering sind, weshalb auch seine Reinigung Schwierigkeiten darbietet. Sein Siedepunkt liegt bei ungefähr  $240^\circ$  unter 20 mm Druck. Sein Bromprodukt gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Verbindung  $C_{14}H_{23}OBr_5$  schließen lassen (gefunden Br 65.6 und 65.9, berechnet Br 65.89). Die Menge der kondensierten Produkte ist bei dieser Synthese bedeutend größer, als bei allen früheren.

Sämtliche von uns dargestellten Alkohole aus der Reihe  $C_nH_{2n-5}.OH$  besitzen viele gemeinsame Eigenschaften, nämlich: sie sind alle farblose, terpenartig riechende Flüssigkeiten, die bei wiederholter Destillation etwas Wasser abspalten. Alle sind in Wasser unlöslich und gut löslich in Alkohol und Äther; an der Luft werden sie nicht merklich oxydiert.

Die entsprechenden Essigester bilden sich, wie auch überhaupt bei tertiären Alkoholen, sehr schwer.

Bromiert werden die Alkohole sehr leicht, spalten aber gleichzeitig teilweise Bromwasserstoff ab.

Von Kaliumpermanganat werden sie leicht oxydiert; dabei liefern 1-prozentige Lösungen siebenatomige Alkohole, welche leicht in ihre ersten Oxyde übergehen; bei der Anwendung von 3-prozentigen Permanganatlösungen konnte dagegen nur die Bildung von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in Säuren zeigen unsere Versuche, daß ein, wenn auch im Radikal befindliches Chlor- (oder Brom-)atom dieselbe ziemlich deutlich steigert: die halogensubstituierten Säureester reagieren energischer, als die nicht substituierten Ester. Ein Herabdrücken der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Sinne der Bildung von Alkoholen übt nur das Wachsen des Gewichts des Radikals aus.

Die Übersicht der einschlägigen Literatur scheint uns zu erlauben, folgende allgemein gültige Regel aufzustellen: der Eintritt von elektro-negativen Elementen (z. B. von Halogenen) oder Gruppen (z. B.  $COOH$ ) in das Molekül, das eine Carbonylgruppe besitzt, erhöht die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls; durch die Einführung elektropositiver Gruppen (z. B.  $NH_2$ ) wird dieselbe dagegen herabgedrückt.

Der erwähnte Einfluß von Elementen und Gruppen tritt, gemäß der Formulierung von E. E. Wagner, bedeutend klarer hervor, wenn sie sich in der Carboxylgruppe, und weniger klar, wenn sie sich im Radikal befinden.

Moskau, August 1908.

---