

V) Über die Verbrennungswärmen der 3.5-Dimethyl-cyclohexanole.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme wurde in derselben Weise wie vor einiger Zeit²⁰⁾ bei den Methylcyclohexanolen in einer V₂A-Stahlbombe nach W. A. Roth²¹⁾ durchgeführt, deren Wasserwert sich aus einer Reihe von Bestimmungen zu 2797.3 cal/g errechnete. Um die Verbrennung des 3^c.5^c-Dimethyl-cyclohexanols-(1^c) vom Schmp. 39—40° in flüssigem Zustand zu ermöglichen, haben wir seine Krystallisationsfreudigkeit durch Zusatz einer kleinen Menge 3^c.5^c-Dimethyl-cyclohexanols-(1^c) herabgesetzt, dessen Verbrennungswärme, wie die Tafel 3 zeigt, mit 9147 cal/g bestimmt war. Auf 1.2127 g 3^c.5^c-Dimethyl-cyclohexanol-(1^c) wurden 0.1975 g 3^c.5^c-Dimethyl-cyclohexanol-(1^c) zugesetzt, wonach das Gemisch flüssig blieb. Die Alkohole wurden in Gelatine kapseln verbrannt, deren mittlerer Verbrennungswert aus 4 Bestimmungen (4398, 4378, 4413, 4394) 4396 cal/g betrug.

Tafel 3. Werte bei der Bestimmung der spezif. Verbrennungswärmen der 3.5-Dimethyl-cyclohexanole.

	3.5-Dimethyl-cyclohexanole		g	Temp.-Erhöhung	Korr.	cal	Korr.	Verbrenn.-Wärme cal/g	Mittel
I	3 ^c .5 ^c .1 ^c	1	0.2981	1.391	1.398	3911	2783	9336	9333
		2	0.2953	1.375	1.380	3811	2750	9313	
		3	0.2936	1.381	1.385	3874	2745	9349	
II	3 ^c .5 ^c .1 ^c	1	0.3524	1.388	1.391	3891	3244	9205	9220
		2	0.3500	1.376	1.381	3863	3223	9209	
		3	0.3564	1.368	1.374	3844	3203	9247	
III	3 ^c .5 ^c .1 ^c	1	0.3382	1.321	1.327	3.712	3098	9160	9174
		2	0.3415	1.348	1.350	3.776	3118	9130	
		3	0.3448	1.362	1.366	3.812	3155	9150	

195. Ludwig Stöhr: Über die Herstellung von Allylmethylcarbinol.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Abteil. für d. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 27. April 1939.)

Im Verlaufe einer Arbeit waren wir gezwungen, größere Mengen Allylmethylcarbinol herzustellen. Dieses wurde seinerzeit von Wagner und Kuschineff¹⁾ durch Einwirkung von Allyljodid und Acetaldehyd auf Zink erhalten. Die Ausbeuten dieser Methode waren jedoch außerordentlich unbefriedigend. Daher versuchte Pariseille²⁾ auf andere Weise zu dem Stoff zu gelangen. Er ließ zu 1 Mol. Magnesium in feinen Spänen äquimolekulare Mengen Allylbromid und Acetaldehyd tropfen.

²⁰⁾ Skita u. Faust, B. **64**, 2892 [1931].

²¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **34**, 86, 357 [1921].

¹⁾ B. **21**, 3350 [1888]; B. **27**, 2434 [1894].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 710 [1912].

Nach dieser Vorschrift konnten wir höchstens 15% Ausbeute erreichen. Nach einer Reihe von Versuchen gelang es uns, die Ausbeute bis auf 55% zu erhöhen. Wir geben im folgenden eine genaue Beschreibung der Synthese.

In einem dreifach tubulierten 1-l-Rundkolben wurden zwei Öffnungen mit Tropftrichtern versehen, die für die Zugabe von Allylbromid und Acetaldehyd dienten. In der dritten Öffnung war ein Claisen-Aufsatz befestigt, in dessen Hauptschenkel sich ein Rührwerk und auf dessen Nebenschenkel sich zwei übereinandergesetzte Sechs-Birnen-Kühler befanden. Das obere Ende des Kühlers war mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. In den Kolben kamen 24 g blank geschmirgeltes und in kleine Stücke geschnittenes Magnesiumband sowie 500 ccm vollkommen wasserfreier, über Natrium destillierter Äther. Unter Rühren wurden etwa 5—10 g Allylbromid mittels eines Tropftrichters durch den einen Seitenansatz zugefügt und durch schwaches Erwärmen mit warmem Wasser die Reaktion in Gang gebracht. Sobald sie sich verlangsamte, wurden etwa 3 g Aldehyd zugefügt. Nun wiederholte man den langsamen Zusatz der beiden Stoffe, wobei man stets zuerst das Allylbromid eintrug. Dann wartete man ein paar Sek. bis die erste, heftige Reaktion nachließ und gab nun etwas weniger als das dem Allylbromidvolumen entsprechende Volumen Acetaldehyd zu. Es entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich mit der Zeit absetzte und in einen schwarzen Niederschlag verwandelte, der auch bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad keine Veränderung erlitt. Fügte man aber den Aldehyd im Überschuß zu, so verwandelte sich der schwarze krystallinische Niederschlag in eine braune zähe Masse, die bei der Aufarbeitung mit verdünnter Säure ganz andere Produkte lieferte³⁾. Zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs wurde das Rühren immer wieder für kurze Zeit unterbrochen. Die Zugabe erfolgte so, daß die Reaktion möglichst gleichmäßig und ruhig vor sich ging. Ein allzu stürmischer Verlauf beeinträchtigte die Ausbeute durch vermehrte Diallylbildung. Im ganzen wurden 120 g Allylbromid und 37 g Acetaldehyd zugegeben. Der Unterschuß an Aldehyd erklärt sich daraus, daß ein Teil des Allylbromides Diallyl bildete und so für die Reaktion verloren ging. War die Reaktion, die nach 3—4 Stdn. beendet war, richtig verlaufen, so erschien die Flüssigkeit einheitlich ohne Schichtenbildung und von einem schwarzen, feinkörnigen Niederschlag erfüllt.

Man erhitzt dann 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad und ließ über Nacht stehen, wobei sich der Niederschlag und eine kleine Menge unverbrauchtes Magnesium absetzten. Die Lösung wurde dann auf Eis gegossen und mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Auch hier mußte ein Temperaturanstieg über 10° vermieden werden. Nach der Zersetzung wurde 2-mal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers destilliert. Die Fraktion zwischen 105° und 125° wurde aufgefangen und nochmals rektifiziert. Das Carbinol ging dann bei 115—116° über. Ausbeute 46 g (d. s. 55% d. Th.).

³⁾ Vergl. Marshall, Journ. chem. Soc. London **105**, 527 [1914]; **107**, 509 [1915].