

Chloroform umkrystallisirt, sich identisch mit dem bromfreien Dilacton erwiesen. Die Krystalle waren gut ausgebildet und wurden krystallographisch untersucht.

Das bromfreie Dilacton entsteht auch bei Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Diallylmalonsäureester.

Das Lacton ist unverändert destillirbar. Es destillirt bei einer Temperatur über 360°. Zersetzung findet hier nur in untergeordnetem Maasse statt. Dieses Verhalten war unerwartet, in Anbetracht des Umstandes, dass die Verbindung zwei Carboxyle enthält, welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Durch Behandlung der Dilactone mit Baryumhydrat hoffte ich die Baryumsalze der entsprechenden Oxyssäuren zu bekommen. Es zeigte sich aber, dass diese Salze sehr unbeständig sind. Schon beim Erwärmen in wässriger Lösung zerfallen sie in Baryumcarbonat und einfache Lactone.



Die neben Baryumcarbonat gebildeten neutralen Körper sind Oxy lactone. Ich werde über diese Versuche später berichten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

### 127. Ed. Hjelt: Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung von Bromwasserstoff. Wenn die Lösung der Diallylessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Wasser versetzt wurde, fiel ein Oel aus, welches, mit Aether aufgenommen, schwach saure Reaktion besass. Nach Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Sodalösung war das durch erneute Extraktion mit Aether erhaltene Oel ganz neutral.

Ber. für $C_8H_{13}BrO_2$	Gefunden
Br 36.19	35.12 35.25 pCt.

Es wurde in gut getrocknete Diallylessigsäure unter Abkühlung ganz trocknes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Als die Säure gesättigt war, wurde stark abgekühlt, es trat aber keine Krystallisation ein. Die Masse wurde in den Exsiccator über Kalihydrat gestellt. Wenn sie nicht mehr Bromwasserstoff abgab, wurde sie analysirt. Das Oel war jetzt neutral.

Berechnet für			Gefunden	
C <sub>8</sub>	43.43	—	42.22	42.11 pCt.
H <sub>13</sub>	5.90	—	5.91	6.13 »
Br	36.19	35.78	—	— »
O <sub>2</sub>	14.48			
	100.00			

Dass die bei den Analysen gefundenen Zahlen nicht ganz scharf mit den verlangten stimmen, ist bei einem Körper, der weder durch Destillation noch durch Krystallisation gereinigt werden kann, leicht verständlich.

Das Dibromid der Diallylessigsäure ist also nicht beständig, sondern giebt freiwillig Bromwasserstoff ab, unter Bildung von Lacton.

Das Bromdipropylacetolacton ist ein dickflüssiges Oel, das bei  $-13^{\circ}$  nicht erstarrt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in warmem löst es sich ein wenig, aber fällt wieder beim Abkühlen aus. Von kalter Natronlauge wird es gar nicht, von warmer langsam angegriffen.

In ihrem Verhalten zu Bromwasserstoffsäure zeigt also die Diallylessigsäure mit der Diallylmalonsäure und der Brenzterebinsäure vollständige Analogie.

Durch Kochen mit Wasser und Alkalicarbonat wird, neben einer bromfreien Säure, ein bromfreies Lacton erhalten, welches bei  $235-240^{\circ}$  siedet und mit aller Wahrscheinlichkeit ein ungesättigtes Lacton von der Formel  $C_8H_{12}O_2$  ist.

Einwirkung von Brom. Bei Einwirkung von Brom auf Diallylessigsäure, in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst, entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Es entsteht ein dickflüssiges Oel, welches neutral ist.

Ber. für $C_8H_{11}Br_3O_2$	Gefunden
Br 63.32	63.48 pCt.

Das zuerst gebildete Tetrabromid verliert ein Molekül Bromwasserstoff und geht in Tribromlacton über. Dieses Tribromdipropylacetolacton erstarrt nicht bei  $-13^{\circ}$ . Es ist in Wasser ganz unlöslich.

Das aus diesem erhaltene bromfreie Lacton ist identisch mit dem bei der Spaltung des tetraoxydipropylmalonsauren Baryums erhaltene. Seiner Zusammensetzung ( $C_8H_{14}O_5$ ) und Bildung nach ist es ein Trioxydipropylacetolacton.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.