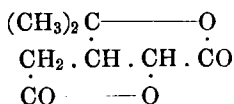


anhydrisirt, theilweise dagegen sich in das Dilacton verwandelt,



in welches die Oxyterpenylsäure nur bei Temperaturen übergeht (190—200°), bei welchen erfahrungsgemäss Umlagerungen innerhalb des Moleküls stattfinden können.

### 227. W. Massot: Ueber die Condensation von Aceton mit Malonsäure zu $\beta$ -Dimethylacrylsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Claisen's Methode der Darstellung ungesättigter Säuren durch Condensation von Aldehyden mit Malonsäure beim Erhitzen eines Gemenges beider mit Eisessigsäure oder Essigsäureanhydrid scheint nach einer kurzen Notiz von Komnenos<sup>1)</sup> zu versagen, wenn man statt der Aldehyde Ketone verwendet; wenigstens soll in dem längere Zeit auf 100° erwärmten Gemische von Aceton, Malonsäure und Eisessigsäure keine Spur der zu erwartenden Isopropylidenessigsäure nachgewiesen werden können.

Diese Erfahrung ist wohl die Ursache davon gewesen, dass in der Folge ähnliche Versuche kaum mehr angestellt zu sein scheinen. Bei neueren Angriffen ist es nun gelungen, wenigstens das Aceton zur Einwirkung auf Malonsäure zu bringen, freilich muss als wasserentziehendes Mittel Essigsäureanhydrid benutzt werden.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Malonsäure mit überschüssigem Aceton (am besten 4 Mol.) und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid — alle Ingredienzien in vollkommen reinem Zustande — am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so tritt bald lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure ein. Am dritten Tage hört dieselbe auf. Destillirt man jetzt den Acetonüberschuss und die Essigsäure ab, so erhält man einen dickflüssigen dunklen Rückstand, dessen weitere Destillation am besten im Wasserdampfströme vorgenommen wird. Man unterbricht sie, sobald das Uebergehende nicht mehr milchig getrübt erscheint. Nach kurzer Zeit beginnt im Destillate die Abscheidung nadelförmiger Krystalle, deren Menge bald so gross wird, dass das Ganze zum Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird auf

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 168.

dem Filter abgesogen und, mit dem Verdampfungsrückstande der Aetherausschüttelung der Mutterlauge vereinigt, zunächst der Destillation unterworfen. Weitaus die Hauptmenge geht zwischen 190 und 200° als bald erstarrende Flüssigkeit über und wird dadurch von einem in nur sehr geringer Quantität entstandenen, schwerer flüchtigen Producte getrennt, das aus heissem Wasser oder warmem Petroläther umkrystallisirt und so als gelbes Pulver von 109—110° Schmp. gewonnen wird. Seine Menge ist so gering, dass nur eine einzige Analyse davon gemacht werden konnte, welche zur Formel  $C_2H_2O$ , wahrscheinlich  $C_8H_8O_4$ , führte.

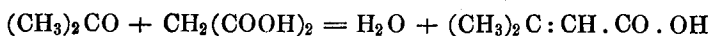
Analyse; Ber. Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.76, » 4.78.

Es ist eine Säure, die aber nicht weiter untersucht werden konnte.

In gleicher Weise lässt sich das Hauptproduct reinigen. Im 14fachen Gewichte heissen Wassers gelöst, scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig in langen schneeweissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bald bei 69° constant wird.

Die Verbindung ist die nach der Gleichung



entstandene »Isopropylidenessigsäure« oder »Dimethylacrylsäure, für welche bisher der Schmp. 69.5—70° angegeben worden ist<sup>1)</sup>.

Analyse; Ber. für  $C_5H_8O_2$ .

Procente: C 60.00, H 8.00.

Gef. » » 60.23, » 7.88.

Die Säure verbindet sich leicht mit 1 Mol. Brom, wenn sie in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und im Düstern mit etwas mehr als der erforderlichen Menge des Halogens versetzt wird. Das Dibromür scheidet sich dabei theilweise sofort in kurzen würfelähnlichen Krystallen ab. Lösungsmittel und Halogenüberschuss lassen sich im trockenen Luftstrom abdunsten und der Rückstand aus warmem Petrolhexan umkrystallisiren. Auch hier werden kurze dicke Prismen erhalten, die bei 105.6—106.8 schmelzen<sup>2)</sup>. Sie sind  $\alpha$ . $\beta$ . Dibromisovaleriansäure,  $C_5H_8Br_2O_2 = (CH_3)_2.CHBr.CHBr.CO.OH$ .

Analyse; Ber. Procente: C 23.09, H 3.07, Br 61.54.

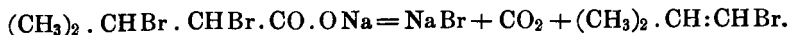
Gef. » » 22.93, 23.27, » 3.20, 3.16, » 61.72.

Die Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze trüben sich beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung und scheiden ein Oel ab, welches roh zwischen 90 und 94°, nach wiederholtem Durchfractioniren zwischen

<sup>1)</sup> Miller, Ann. d. Chem. 200, 264, Ustinoff, s. d. pr. Chem. [2] 34, 479.

<sup>2)</sup> Ustinoff, Seite 483, giebt 105—106° an.

98 und 99° destillirt. Dasselbe ist seiner Entstehung nach  $\alpha$ -Bromisobutylen,



und stimmt in allen Eigenschaften mit der aus Isobutylendibromür durch alkoholische Kalilösung dargestellten Verbindung, dem sogen. Isocrotylbromür<sup>1)</sup> vollständig überein. Ein von mir bereitetes Präparat zeigte nicht nur denselben Siedepunkt, sondern auch gleiches specifisches Gewicht. Dasselbe wurde an letzterem zu 1.3205, an dem aus dem Säurebromür dargestellten Oele zu 1.3193, beide bei 2.3<sup>0</sup> gegenüber Wasser von 4<sup>0</sup> gefunden.

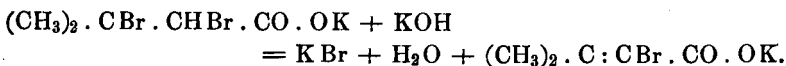
Auch die aus ihnen durch Addition von Brom dargestellten Tribromüre sind identisch. Dieselben sind schwere Oele, welche bei einem Drucke von 57 mm bei 121—123° resp. 121—124° destillirten und der Formel  $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{Br}_3$  entsprechende Bromgehalte aufwiesen.

Berechnete Procenté: Br 81.36,

Gef. im Tribromür aus Dimethylacrylsäure » » 80.82,

» » » » Isobutyldibromür » » 81.13.

Wird das Dibromür der  $\beta$ -Dimethylacrylsäure, nachdem es vorsichtig und unter Abkühlung mit 10 proc. Kalilauge gesättigt ist, mit einem gleichen Ueberschusse derselben versetzt und einige Zeit stehen gelassen, so findet man einen Theil der Säure in ölförmiges  $\alpha$ -Bromisobutylen verwandelt, während in einem anderen Theile nur Bromwasserstoff abgespalten ist:



Die klare wässrige Lösung des Salzes lässt beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag fallen, der — aus Petrolhexan umkrystallisirt — farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 87.5 — 88.5° bildet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der erwarteten  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{Br O}_2$ .

Procenté: C 33.52, H 3.91, Br 44.69.

Gef. » » 33.51, 33.70, » 3.93, 4.00, » 44.75.

So wurden z. B. aus 30 g Dibromür 5.87 g Bromisobutylen und 12.65 g  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure, entsprechend 29.67 g zersetzten Dibromürs erhalten.

Wird fein zerriebene  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dimethylacrylsäure in bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure eingetragen, so geht sie bei längerem Zusammenstehen wieder in  $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure über, deren

<sup>1)</sup> Caventon, Ann. d. Chem. 127, 96, giebt 82—92°; Butlerow, Zeitschr. f. Chem. 1870, 524, 88—92° an.

Schmelzpunkt bei  $105.6 - 106.8^{\circ}$  liegt. Ihr Bromgehalt wurde zu 61.74 pCt. statt 61.54 pCt. gefunden.

Schwieriger als dieses Dibromür ist aus der  $\beta$ -Dimethylacrylsäure das Chloradditionsproduct rein zu gewinnen. In die Schwefelkohlenstofflösung der Säure eingeleitetes Chlorgas ruft nämlich selbst im Dunkeln reichliche Chlorwasserstoffentwicklung hervor.

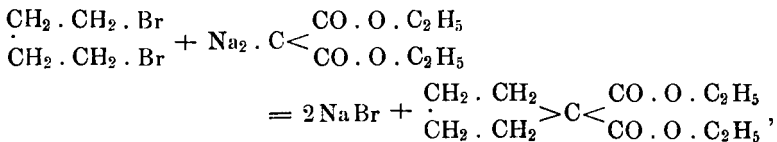
Wird die mit dem Gase vollkommen gesättigte Lösung nach einigem Stehen im trockenen Luftstrome abgedunstet, so hinterbleibt ein nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel, dessen Chlorgehalt stets den für  $C_5H_8Cl_2O_2$  berechneten Werth (41.52 pCt.) übersteigt, denn es gaben drei verschiedene Präparate 42.20, 42.63 und 45.56 pCt. Bei vorsichtigem Zusatz von 2 Mol. Aetzkali scheidet sich ebenfalls ein Oel aus, das zwischen  $63 - 69^{\circ}$  siedet und wohl im Wesentlichen  $\alpha$ -Chlorisobutylen (Siedep. nach Schéschukow<sup>1)</sup>  $62 - 65^{\circ}$ , nach Oeconomides<sup>2)</sup>  $66 - 70^{\circ}$ ) ist, aber eine chlorreichere Beimengung enthält. Es lieferte nämlich 44.53 statt 39.23 pCt. Chlor. Daneben ist das Salz der einfach gechlorten  $\alpha$ -Dimethylacrylsäure in sehr geringer Menge gebildet, welche nur schwer von einer beim Ansäuern mitfallenden schmierigen Substanz getrennt werden kann. Sie krystallisirt in Nadelchen, welche zwischen  $80 - 81^{\circ}$  schmelzen und 25.79, anstatt (nach der Formel  $C_5H_7ClO_2$ ) 26.39 pCt. Chlor lieferten.

## 228. W. Stauss: Neue Synthese der Pentamethencarbonsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Die von C. Gaertner<sup>3)</sup> im hiesigen Laboratorium aus dem Ketopentamethen durch Addition von Cyanwasserstoff, Ueberführung des Productes in die Oxysäure,  $C_5H_8(OH) \cdot CO \cdot OH$ , und Reduction derselben mittels Jodwasserstoff dargestellte Pentamethencarbonsäure lässt sich auch aus dem Tetramethenbromür gewinnen, indem man dasselbe auf Dinatriummalonsäureester reagiren lässt, den entstandenen Dicarbonsäureester,



<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., 1, 161.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. 35, 498.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 275, 331.