

Das isomere α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäure-*p*-tolil entsteht aus dem zugehörigen Anhydrid beim direkten Kochen mit *p*-Toluidin, läßt sich unter 12 mm Druck bei 220° destillieren und krystallisiert aus Petroläther in kleinen Nadelbüscheln vom Schmp. 88°.

$C_{15}H_{17}O_2N$. Ber. C 74.07, H 7.00, N 5.76.

Xeronsäure-*p*-tolil. Gef. » 74.28, » 7.25, » 5.95.

α -Äthyl- γ -methyl-itaconsäure-*p*-tolil. » » — » — » 6.01.

Basel, November 1909. Universitätslaboratorium I.

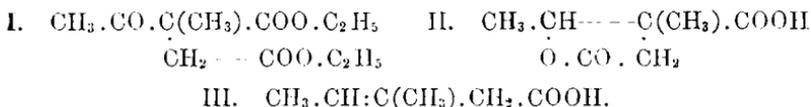
687. Fr. Fichter und Erwin Gisiger:

Über β -Methyl-pentensäuren.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung handelte es sich auch bei unserer Untersuchung um die Darstellung eines Paares strukturisomerer ungesättigter Fettsäuren, und zwar der β -Methyl- β , γ -pentensäure und der β -Methyl- α , β -pentensäure.

Die erste dieser Säuren wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, indem α -Methyl-acetbernsteinsäureester (I.)¹⁾ durch Reduktion in β , γ -Dimethyl-paraconsäure (II.) übergeführt wurde, aus der bei langsamer Destillation β -Methyl- β , γ -pentensäure (III.) entsteht.



Beim Versuche, die β -Methyl- β , γ -pentensäure nach dem Fittigschen Verfahren in β -Methyl- α , β -pentensäure umzulagern, stießen wir auf ein unerwartetes, in der nachfolgenden Abhandlung näher zu erörterndes Hindernis: wir konnten die isomeren Säuren nicht durch Kochen mit 62-prozentiger Schwefelsäure trennen.

Darum wurde die von Bentley²⁾ beschriebene β , β -Methyl-äthyl-propionsäure (IV.) in den α -Brom-methyl-äthyl-propionsäureester (V.) übergeführt, der bei der Behandlung mit Chinolin nach der Methode von Crossley und Le Sueur³⁾ bzw. Rupe, Ronus und Lotz⁴⁾ Bromwasserstoff abspaltet und den Ester der β -Methyl-

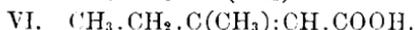
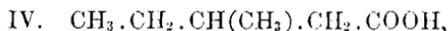
¹⁾ Bischoff, Ann. d. Chem. **206**, 329 [1881].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **67**, 264 [1895].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 161 [1899]; **77**, 83 [1900].

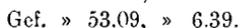
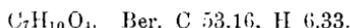
⁴⁾ Diese Berichte **35**, 4265 [1902].

α, β -pentensäure (VI.) liefert. Die durch Verseifung gewonnene Säure bildet hübsche Nadeln vom Schmp. 46° . Ihre Dissoziationskonstante beträgt nur ein Viertel des Wertes der isomeren, β, γ -ungesättigten Säure, was einen sehr guten Beleg für die von Fichter und Pfister¹⁾ entdeckte Gesetzmäßigkeit bildet.



β, γ -Dimethyl-paraconsäure.

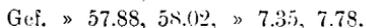
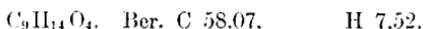
Durch Reduktion des unter 16 mm Druck bei $146\text{--}147^\circ$ siedenden α -Methyl-acetbernsteinsäureesters in alkoholisch-wässriger, zeitweilig mit Salzsäure neutralisierter Lösung mit Natriumamalgam entsteht die β, γ -Dimethylparaconsäure in einer Ausbeute von nur etwa 50% der berechneten Menge, weil immer ein Teil des Esters der Säurespaltung unter Bildung von Brenzweinsäure anheimfällt. Die β, γ -Dimethylparaconsäure wird durch fraktionierte Destillation isoliert: sie siedet unter 9 mm Druck bei 196° und erstarrt langsam in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die aus Benzol auf Zusatz von Petroläther in hübschen, zusammengruppierten Täfelchen vom Schmp. 80° erhalten wird.



Titration: 0.2754 g brauchten in der Kälte 17.35 statt 17.35 ccm und in der Hitze 34.40 statt 34.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

β, γ -Dimethyl-paraconsäure-äthylester

wird aus der Säure durch Kochen mit Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und siedet unter 10 mm Druck bei 134° .



β -Methyl- β, γ -pentensäure.

Je 30 g β, γ -Dimethylparaconsäure werden bei gewöhnlichem Druck aus kleinen Fraktionierkölbchen im Verlauf von etwa drei Stunden langsam destilliert, wobei ein kohliges Rückstand hinterbleibt. Das Destillat wird durch Destillation mit Wasserdampf geschieden in unveränderte, von neuem zu verwendende β, γ -Dimethylparaconsäure, und β -Methyl- β, γ -pentensäure, die unter gewöhnlichem Druck bei 199° und unter 10 mm Druck bei 96° siedet.

¹⁾ Ann. d. Chem. **334**, 201 [1904].

$C_6H_{10}O_2$. Ber. C 63.11, H 8.84.

Gef. » 63.19, » 8.88.

Titration: 0.1818 g brauchten 15.90 statt 15.93 cem $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Das Calciumsalz krystallisiert in hübschen, vielfach verwachsenen Tafelchen mit einer Molekel Krystallwassers.

$(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 6.34. Gef. H_2O 6.69.

$(C_6H_9O_2)_2Ca$ (bei 200° getrocknet). Ber. Ca 15.07. Gef. Ca 15.27.

Das Zinksalz krystallisiert in Nadeln, die bei 80° unter Verlust des Krystallwassers schmelzen.

$(C_6H_9O_2)_2Zn + H_2O$. Ber. H_2O 5.80. Gef. H_2O 6.14, 5.96.

$(C_6H_9O_2)_2Zn$ (bei 100° getrocknet). Ber. Zn 22.35. Gef. Zn 22.05, 22.47.

Dissoziationskonstante bei 25°.

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$A = 6.15$	8.32	11.56	15.77	22.02	29.99
$K = 0.000813$	774	747	709	703	667

K (Mittel) = 0.00073.

Während Rupe, Ronus und Lotz bei der Darstellung α, β -ungesättigter Säuren mit gerader Kette nach der obigen Methode beobachtet haben, daß die Abspaltung von Bromwasserstoff mit Chinolin neben der gesuchten α, β -ungesättigten Säure auch eine gewisse Menge der isomeren β, γ -ungesättigten Säure gibt, ist in unserm Fall der reine Ester der β -Methyl- α, β -pentensäure das einzige Produkt. Die Reaktion scheint mit den in β -Stellung dialkylierten Säuren besonders glatt zu verlaufen; Crossley und Le Sueur haben bei der Darstellung von Dialkylacrylsäuren durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus α -Bromdialkylpropionsäuren auch keine Rückverschiebung der Doppelbindung beobachtet.

Basel, November 1909, Universitäts-Laboratorium I.

**688. Fr. Fichter, Albert Kiefer und Walter Bernoulli:
Abnorme Umlagerung der β -Dialkyl-acrylsäuren beim Kochen
mit Schwefelsäure.**

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Beim Versuch, die β -Methyl- β, γ -pentensäure durch Kochen mit Natronlauge in die β -Methyl- α, β -pentensäure überzuführen, wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß beim Erhitzen des erhaltenen Säuregemisches mit 62-prozentiger Schwefelsäure annähernd quantitativ β -Methyl-valerolacton entstand, gerade als ob die