

$C_6H_{10}O_2$. 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 Täfelchen 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

Der Satz, daß α,β -ungesättigte Säuren beim Kochen mit 62-prozentiger Schwefelsäure unverändert bleiben, gilt demnach nur für Säuren mit gerader Kette, bezw. für solche ohne Seitenketten in der Nähe der doppelten Bindung, während Alkyle in α -Stellung (nach den Beobachtungen von Blaise und Luttringer) und in β -Stellung die Unbeständigkeit der α,β -ungesättigten Säuren gegenüber 62-prozentiger Schwefelsäure bedingen. Eigentümlich ist der Gegensatz, daß α,β -ungesättigte Säuren mit gerader Kette nach Fittig beim Kochen mit 62-prozentiger Schwefelsäure nicht umgelagert werden, nach Rupe¹⁾ aber beim Erwärmen mit Chinolin z. T. in β,γ -ungesättigte Säuren übergehen, während andererseits unsere β,β -Dialkylacrylsäuren gegenüber Chinolin unempfindlich sind, sich aber mit Schwefelsäure umlagern.

Umlagerung der β -Methyl- α,β -pentensäure.

Reine β -Methyl- α,β -pentensäure vom Schmp. 46° wird genau nach den Vorschriften von Fittig mit 62-prozentiger Schwefelsäure erhitzt und ergibt beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes eine sehr gute Ausbeute an β -Methyl-valerolacton vom Sdp. $210\text{--}212^\circ$.

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

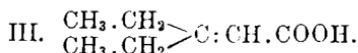
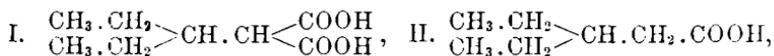
Gef. » 63.27, » 8.97.

Titration: 0.2301 g brauchten in der Hitze 20.12 statt 20.17 cem $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Darstellung der β,β -Diäthyl-acrylsäure.

I. Methode. Bromessigester und Diäthylketon lassen sich nach der Grignardschen Reaktion mit Hilfe von Magnesium (an Stelle des von Reformatzky angewendeten Zinks) bequem verknüpfen zur β -Diäthyl-äthylenmilchsäure, die beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung β,β -Diäthylacrylsäure liefert.

II. Methode. Durch Kombination von 3-Jodpentan und Natriummalonester gewinnt man den Ester der Isopentyl-malonsäure (I), die durch Abspaltung von Kohlendioxyd in β,β -Diäthylpropionsäure (II.) übergeht, woraus durch Bromieren und Behandeln mit Chinolin β -Diäthyl-acrylsäure (III.) erhalten wird:



¹⁾ Rupe, Ronus und Lotz, diese Berichte **35**, 4265 [1902]; Rupe und Pfeiffer, diese Berichte **40**, 2813 [1907].

Isopentyl-malonester¹⁾ siedet unter 16 mm Druck bei 130°.

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.56, H 9.63.

Gef. » 62.42, » 9.78.

Saures isopentyl-malonsaures Natrium von der Formel $C_8H_{13}O_4Na$ + 9 H₂O scheidet sich als weiße, blättrige Krystallmasse aus, wenn man nach dem Verseifen des Esters mit Natronlauge nur schwach ansäuert. Beim Erhitzen auf 175° verliert das Salz Wasser, Diäthylpropionsäure und Kohlendioxyd, und es hinterbleibt neutrales isopentylmalonsaures Natrium als weißer, silberglänzende Blättchen bildender, leicht löslicher Rückstand.

$C_8H_{13}O_4Na_2 + 9 H_2O$. Gewichtsverlust bei 175°. Ber. 69.55.

Gef. 70.29, 69.73.

$C_8H_{12}O_4Na_2$. Ber. Na 21.13, Gef. Na 20.92.

Isopentyl-malonsäure, durch Extrahieren der stark angesäuerten Verseifungsflüssigkeit mit Äther gewonnen, krystallisiert aus Benzol oder Toluol beim Zusatz von Petroläther in Form kleiner Kryställchen vom Schmp. 58°.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.14, H 8.10.

Gef. » 54.73, » 7.90.

β, β -Diäthyl-propionsäure entsteht glatt bei der Destillation der Isopentylmalonsäure und bildet ein farbloses Öl vom Sdp. 212°.

$C_7H_{14}O_2$. Ber. C 64.56, H 10.84.

Gef. » 64.84, » 10.89.

α -Brom- β, β -diäthyl-propionsäureester siedet unter 25 mm Druck bei 165°.

$C_9H_{17}O_2Br$. Ber. Br 33.73. Gef. Br 33.65.

β -Diäthyl-acrylsäureester entsteht aus dem gebromten Ester beim Erhitzen mit Chinolin auf 180° und siedet bei 187—188°; durch Verseifung liefert er die β -Diäthyl-acrylsäure vom Sdp. 217—218°.

β -Diäthyl-acrylsäure-*p*-toluidid, durch Erhitzen der Säure mit *p*-Toluidin erhalten, siedet unter 15 mm Druck bei 210—215° und krystallisiert aus Petroläther in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 95°.

$C_{14}H_{19}ON$. Ber. C 77.35, H 8.82, N 6.46.

Gef. » 77.39, » 9.51, » 6.62.

Umlagerung der β, β -Diäthyl-acrylsäure.

10 g β -Diäthylacrylsäure werden mit 62-prozentiger Schwefelsäure nach der Fittigschen Vorschrift erwärmt und geben bei der Aufarbeitung 5 g β -Äthylvalerolacton vom Sdp. 226°.

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.58, H 9.44.

Gef. » 65.64, » 9.89.

Basel, November 1909. Universitätslaboratorium I.

¹⁾ Die nachfolgenden experimentellen Angaben sind etwas lückenhaft, weil Hr. Albert Kiefer vor Vollendung der Untersuchung durch eine tödliche Krankheit plötzlich hinweggerafft wurde.