

enthält. Nach einigen Minuten wurde unter geringem Druck das Lösungsmittel verjagt, der etwas gefärbte ölige Rückstand in 5 ccm wasser-freiem Essigester aufgenommen, mit wenig Tierkohle entfärbt und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Bald begann rasch fortschreitende Krystallisation feiner, farbloser Nadeln. Sie wurden sofort noch mehrmals umgelöst. Zers.-Pkt. bei 111° unter tiefgrüner Färbung. Die Krystalle wurden über Phosphorperoxyd, Paraffin und trockenem Natronkalk aufbewahrt, weil sie sich mit Feuchtigkeit rasch unter Blaufärbung zersetzten. Auch im Exsiccator trat bald grünlliche Färbung ein, und bei mehrtägigem Stehen erfolgte vollständige Zersetzung.

Zur Analyse diente ein 3-mal umkrystallisiertes Präparat, das auf die eben bezeichnete Weise 15 Min. unter 11 mm getrocknet war. Eine schwache Färbung ließ sich dabei nicht vermeiden. Wir mußten uns darum mit einer Halogen-Bestimmung begnügen, und die gefundene Bromzahl kann nur einen Annäherungswert vorstellen.

Ber. Br 21.1. Gef. Br 20.4.

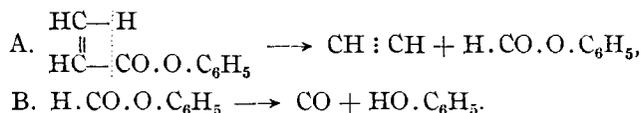
Alle oben beschriebenen Brom-acetyl-aucubine geben beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure sofort eine grünblaue Färbung, die rasch tiefblau wird; Acetyl-aucubin und Aucubin werden dagegen unter denselben Bedingungen dunkelbraun und lassen einen dunkelbraunen Niederschlag fallen.

163. Siegfried Skraup und Erich Beng: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, III.: Arylester ungesättigter Säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

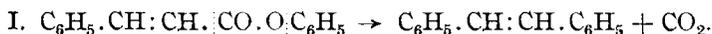
(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Skraup und Nieten¹⁾ fanden, daß Acrylsäure-phenylester beim Überhitzen primär in Acetylen und Ameisensäure-phenylester (dieser weiter in Kohlenoxyd und Phenol) zerfällt:



Wir dehnten diese Untersuchung auf andere ungesättigte Arylester aus.

Bei Zimtsäure-phenylester, einem β -monosubstituierten Derivat, wäre in Analogie mit Formel A und B das Auftreten von Phenyl-acetylen (oder seines Überhitzungsproduktes), Kohlenoxyd und Phenol zu erwarten gewesen. Anschütz²⁾ fand dagegen, daß Zimtsäure-phenylester bei langsamer Destillation unter gew. Druck in Stilben und Kohlendioxyd zerfällt:

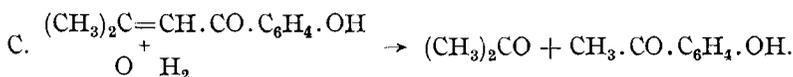


Dieselbe Zersetzung beobachteten wir bei der Überhitzung im Bombenrohr. Um festzustellen, ob daneben noch ein Zerfall nach A stattfindet, wurde der Verlauf quantitativ verfolgt. Das Gewicht des beim Erhitzen unter Atmosphärendruck aufgefangenen Kohlendioxyds betrug etwa $\frac{2}{3}$ des berechneten, woraus zu schließen ist, daß die Zersetzung größtenteils im Sinne der Anschützschen Angaben verläuft. Eine nennenswerte Bildung

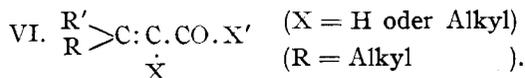
¹⁾ B. 57, 1294 [1924].

²⁾ B. 18, 1945 [1885].

o-Oxy-ketone, wie Fuxanthon-monoalkyläther⁵⁾ und *o*-Aceto-*vic*-hemellitennol⁶⁾, die ebenfalls in wäßriger Lauge schwer löslich sind. Beim Kochen mit alkohol. Kalilauge tritt hydrolytische Spaltung ein:



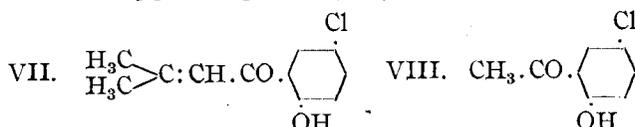
Es entsteht *o*-Oxy-acetophenon. Dieser Vorgang entspricht völlig dem Verhalten des Pulegons⁷⁾, das durch wäßrig-alkoholische Kalilauge in Methyl-cyclohexanon und Aceton gespalten wird, oder der Spaltung des Citrals in Methyl-heptenon und Acetaldehyd. Die Möglichkeit einer solchen hydrolytischen Spaltung einer Äthylen-Doppelbindung scheint also in dem Typus der Formel VI gegeben zu sein:



Endgültig bewiesen wird schließlich die angenommene Konstitution dadurch, daß die Substanz auch durch Erhitzen von β,β -Dimethyl-acrylsäurephenylester mit Chlorzink entsteht, das Verfahren, bei dem sich aus Phenolestern *o*-Phenol-ketone bilden⁸⁾.

Bei der Überhitzung völlig brom-freien Dimethyl-acrylsäurephenylesters war die Ausbeute an [Dimethyl-acroyl]-phenol, eine sehr geringe (etwa 0.7%), ein großer Teil des Materials verharzte. Wir machten aber die Wahrnehmung, daß eine geringe Menge Bromwasserstoff die Umlagerung katalytisch stark beschleunigt. Während der reine Dimethyl-acrylsäurephenylester einer Überhitzungs-Temperatur von 320–330° bedurfte, bewirkte Bromwasserstoff in kleinsten Mengen schon bei 220–230° die Entstehung von [Dimethyl-acroyl]-phenol mit einer Ausbeute von 17% (an isoliertem Material; weitere, schätzungsweise, 10% in den Mutterlauge), anderweitige Produkte traten dann nur in geringem Maße auf.

Aus methodischen Gründen⁹⁾ machten wir dieselben Versuche mit β,β -Dimethyl-acrylsäure-*p*-chlor-phenylester. Es entstand hier *o*-[β,β -Dimethyl-acroyl]-*p*-chlor-phenol (VII). Dieses wurde zwar nicht iso-



liert, da es sich aus dem flüssigen Gemisch mit Ausgangsmaterial nicht direkt abschied. Jedoch bildete sich beim Kochen mit alkohol. Kalilauge 5-Chlor-2-oxy-acetophenon (VIII)¹⁰⁾ (analog Formel C), das völlig identisch war mit einem nach Nencki und Stoeber¹⁰⁾ hergestellten Präparat.

⁵⁾ Näheres hierüber siehe B. **41**, 3894 [1908]; Herzig, Monatsh. Chem. **30**, 528 und früher [1909].

⁶⁾ Auwers, A. **447**, 165 [1926].

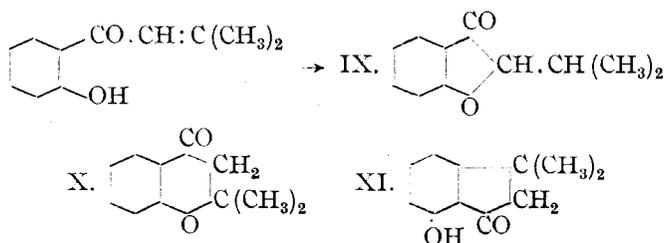
⁷⁾ Wallach, A. **365**, 243 [1909]; vergl. die analoge Spaltung des Campherphorons, A. **331**, 322 [1904].

⁸⁾ vergl. die letzten Arbeiten über diesen Gegenstand: Skraup und Poller, B. **57**, 2037 [1924]; Auwers, A. **447**, 162 [1926].

⁹⁾ Näheres siehe in der Dissertat. von E. Beng, Würzburg 1927, woselbst auch die Analysen-Angaben zu finden sind.

¹⁰⁾ B. **30**, 1771 [1897].

Es ist bemerkenswert, daß diese ungesättigten Oxy-ketone sich nicht durch Ringbildung isomerisiert haben im Sinne der von Auwers¹¹⁾ beobachteten Reaktions-Typen, wobei folgende Möglichkeiten beständen:



Das Vorliegen eines Cumaranon-Derivates (IX) oder eines Chromanon-Derivates (X), die beide keine *o*-Oxy-ketone mehr wären, widerlegt die positive Bor-ester-Reaktion. Bei einem Oxy-hydrindon-Derivat (XI) wäre die von uns beobachtete hydrolytische Spaltung nicht denkbar.

Außer den Derivaten des Acrylsäure-phenylesters untersuchten wir noch solche Ester, bei denen die Doppelbindung durch eine längere Kohlenstoffkette vom Phenyl-Rest getrennt ist: Ölsäure- und Elaidinsäure-phenylester. Soweit Ergebnisse vorliegen, könnte man hier eine teilweise erfolgende Umlagerung in die stereoisomere Form annehmen; denn der Schmelzpunkt des Produktes aus Ölsäure-phenylester liegt zwischen dem des Ölsäure- und des Elaidinsäure-phenylesters, welche sich durch ihren Siedepunkt nicht voneinander und vom Überhitzungsprodukt unterscheiden.

Um die Verhältnisse genauer zu untersuchen, wollten wir den Versuch am System Erucasäure-phenylester—Brassidinsäure-phenylester wiederholen. Er scheiterte jedoch daran, daß es uns nicht gelang, Erucasäure aus unserem Rüßöl rein darzustellen, da stets höher schmelzende Säuren mit auskristallisierten. Daher begnügten wir uns damit, aus dem Säure-Gemisch einen unreinen Phenylester darzustellen, dessen Überhitzung analog der des Ölsäure-phenylesters verlief.

Die Untersuchung zeigte, daß der bei den gesättigten Fettsäure-estern aufgefundene Spaltungstyp bei den ungesättigten Estern bisher nur auf den einfachsten Fall der Acrylsäure beschränkt bleibt, aber nicht als Ausdruck einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit aufzufassen ist, da jede der von uns untersuchten Stoffgruppen ein besonderes Verhalten zeigte.

Der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg sei auch an dieser Stelle für wertvolle Unterstützung unserer Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-acetylen.

5 g Phenyl-acetylen wurden im Rohr 23 Stdn. auf 230—240° erhitzt. Beim Öffnen entwich viel brennbares Gas. Die zähe, braune Masse wurde in Äther gelöst. Auf Zusatz von Alkohol fielen 2 g eines amorphem, braunen Pulvers aus, in allen übrigen angewandten Lösungsmitteln löste es sich leicht. Es konnte nicht näher definiert werden.

Zimtsäure-phenylester (I)¹²⁾.

Überhitzungen: a) im Rohr: 7 g Substanz wurden 25 Stdn. auf 290—300° erhitzt. Beim Öffnen entwich viel Gas. Der teilweise krystallinische

¹¹⁾ B. 50, 221 [1917].

¹²⁾ Anschütz, l. c.

Rohrinhalt ergab beim Destillieren: 0.2 g Phenol, Sdp. 80–90° (11 mm) (Geruch, Tribrom-phenol); ferner 3.1 g Stilben, Sdp. 190–200° (11 mm), aus Alkohol umkrystallisiert: 1.5 g rein (Schmp. und Misch-Schmp.); 3 g harziger Rückstand verblieben im Kolben. Das Überhitzungsprodukt des Phenyl-acetylens war nicht aufzufinden.

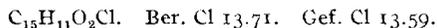
b) Unter gewöhnlichem Druck: 7.3 g Ester wurden in einem Stickstoff-Strom 25 Stdn. auf 290–300° erhitzt. Gewichtszunahme des Absorptions-Apparates für Kohlendioxyd: 0.98 g. Substanz-Abnahme: 1.1 g. Demnach kommen 0.1 g auf sonstige Zersetzungsprodukte (etwa Kohlenoxyd). Das Überhitzungsprodukt ergab beim Destillieren 0.5 g Phenol und 3.4 g (rein 1.6 g) Stilben.

p-Chlor-zimtsäure-phenylester (II).

p-Chlor-zimtsäure, die bisher nur aus *p*-Amino-zimtsäure über die Diazoniumverbindung hergestellt wurde¹³⁾, bereiteten wir nach der Perkin-schen Reaktion:

50 g *p*-Chlor-benzaldehyd, 25 g wasser-freies Natriumacetat und 65 g Essigsäure-anhydrid wurden 8 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gemischt, nach einigen Stunden abgesaugt, mehrmals mit Äther digeriert und dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute: 20 g (= 36%).

Ester: 18 g der Säure wurden mit 16 g Phosphor-trichlorid verrührt und 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, darauf das überschüssige Phosphor-trichlorid im Vakuum abgetrieben, das rohe Chlorid von dem dickflüssigen Rückstand abgossen und mit der berechneten Menge Phenol im Ölbad langsam erhitzt. Nach Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde die Temperatur noch 4 Stdn. auf 160° gehalten und das Reaktionsprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 100°. Ausbeute: 14 g (= 55%).



Überhitzung bei gewöhnl. Druck: Durch Vorversuche im Rohr mit wenig Substanz war die Zersetzungs-Temperatur ermittelt worden. 5.2 g Substanz wurden 25 Stdn. auf 260–270° erhitzt. Beim Destillieren des Produktes im Vakuum wurden 1.9 g, aus Alkohol umkrystallisiert 1.0 g *p*-Chlor-stilben (Misch-Schmelzprobe mit synthetisch gewonnenem Material¹⁴⁾ erhalten.

Zimtsäure-*p*-chlor-phenylester (III).

20 g Zimtsäure-chlorid¹⁵⁾ wurden mit der berechneten Menge *p*-Chlor-phenol wie bei II umgesetzt und ergaben, aus Alkohol umkrystallisiert, 21 g Ester (= 68%). Schmp. 105°.



Überhitzungen: 7.1 g Ester wurden unter gew. Druck 25 Stdn. auf 320–330° erhitzt. Es entwickelten sich 1.11 g Kohlendioxyd; Substanz-abnahme: 1.3 g; demnach Verlust durch sonstige Gasentwicklung (etwa Kohlenoxyd): 0.2 g. Beim Destillieren des Produktes im Vakuum erhielten wir 2.8 g, aus Alkohol umkrystallisiert 1.3 g, *p*-Chlor-stilben. Ein Versuch im Rohr verlief ganz gleichartig.

¹³⁾ B. 16, 2039 [1883].

¹⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 65, 283.

¹⁵⁾ B. 21, 3372 [1888].

β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester (IV). α -Brom-isovaleryl bromid¹⁶), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{Br}).\text{CO}.\text{Br}$.

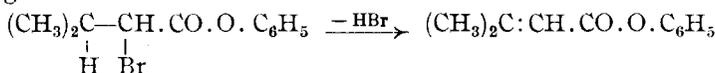
Die von Schleicher¹⁶) für die Darstellung zu gering angegebene Brom-Menge änderten wir dahin ab, daß auf 102 g Isovaleriansäure 293 g Brom und 12 g Phosphor angewandt wurden. Das Bromid wird rein erhalten mit 225 g (= 92 %) Ausbeute.

 $\text{C}_5\text{H}_8\text{OBr}_2$. Ber. Br 65.53. Gef. Br 66.11.

Phenylester: Wir ließen 100 g Bromid bei ca. 80° zu 50 g Phenol hinzuzießen. Als die Gasentwicklung nachließ, wurde die Temperatur auf 160° gesteigert und dann 4 Stdn. auf dieser Höhe erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, usw. Sdp.₁₆ 149–150°. Ausbeute: 92 g (= 87 %).

 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 31.09. Gef. Br 30.68.

β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester: Die Bromwasserstoff-Abspaltung:



geschah mit getrockneten Pyridin-Basen¹⁷). Von den mit Ätzkali getrockneten „Pyridin-Basen“ wurde der bei 115–150° siedende Anteil verwandt. 100 g α -Brom-isovaleriansäure-phenylester wurden mit 300 g Pyridin-Basen 4 Stdn. gekocht. Das Gemisch wurde mit ca. $\frac{3}{4}$ l Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Sdp.₁₁ 127°. Ausbeute: 31 g (= 45 %). Mit dem Kupferdraht war kein Halogen mehr durch Flammenfärbung nachweisbar.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.92, H 7.03.

Die Überhitzung verlief dann besonders glatt, wenn ein nicht ganz bromfreier Ester verwandt wurde. Wir erhielten einen solchen durch nur zwei-stdg. Kochen mit Pyridin-Basen. Der Siedepunkt unterschied sich nicht von dem des reinen Esters, doch war mit dem Kupferdraht Halogen nachweisbar. 50 g Ester wurden im Rohr 65 Stdn. auf 220–230° erhitzt. Beim Öffnen entwich brennbares Gas, und der Rohrinhalt war braun und dickflüssig. Beim Destillieren gingen 18 g bei 120–130° (11 mm) über, im Kolben blieb viel zäher Rückstand. Das Destillat wurde teilweise fest; die Mutterlauge (neben dem neuen Stoff nur Ausgangsmaterial enthaltend) wurde mittels Glasfilters von den Kristallen geschieden. Diese sind das

 o -[β,β -Dimethyl-acroyl]-phenol (V).

Es wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 88°.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.79, H 7.13.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Barger-Rast¹⁸): Gef. zwischen 161 und 193. Ber. 176 (Lösungsmittel Benzol, Vergleichssubstanz Azobenzol).

Bor-ester-Reaktion: Eine Lösung der Substanz in Essigsäure-anhydrid und eine solche von Bor-essigsäure-anhydrid in Essigsäure-anhydrid wurden zusammengegeben. Es trat sofort grüne Fluoreszenz auf.

Phenyl-hydrizon: Krystalle aus verd. Alkohol; Schmp. 118°.

Zur vergleichswisen Darstellung des [Dimethyl-acroyl]-phenols erhitzen wir 8.4 g reinen β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester mit 2 g

¹⁶) A. 267, 115 [1892].¹⁷) Gemäß dem von Skraup und Nieten, B. 57, 1303 [1924], angewandten Verfahren.¹⁸) B. 54, 1979 [1921].

Chlorzink 6 Stdn. im Ölbade auf 140–160°. Die harzige Masse wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser und verd. Natronlauge gewaschen, getrocknet und destilliert: 2 g bei 120–130° (11 mm), davon wurden 0.9 g fest. (Misch-Schmelzprobe mit Überhitzungsprodukt.)

Spaltung des [Dimethyl-acroyl]-phenols: 5.6 g Sbst. wurden 5 Stdn. mit 100 ccm 1-n. alkohol. Kalilauge gekocht; dann wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol verdampft, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert. (Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich kein weiteres Produkt ab.) Der ätherische Auszug wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert: 2.6 g bei 95–100° (11 mm). Das Destillat wurde als *o*-Oxy-acetophenon¹⁹⁾ (Ausbeute 60%) identifiziert durch sein Phenyl-hydraxon vom Schmp. 107°²⁰⁾ und durch die mit intensiv gelber Farbe auftretende Bor-ester-Reaktion²¹⁾. Aceton als Spaltungsprodukt konnte mittels Dibenzal-aceton-Bildung²²⁾ nicht nachgewiesen werden²³⁾.

Anil: Krystalle aus Methylalkohol; Schmp. 86°.

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. C 79.59, H 6.21, N 6.63. Gef. C 79.31, H 6.40, N 6.71.

Die Mutterlauge des durch Überhitzung erhaltenen [Dimethyl-acroyl]-phenols wurde der gleichen Behandlung mit Lauge unterworfen (2 g). Durch Sättigen mit Kohlensäure wurden 0.4 g eines Gemisches von Phenol und *o*-Oxy-acetophenon, beim Ansäuern mit Schwefelsäure 0.4 g β, β -Dimethyl-acrylsäure erhalten. Demnach besteht die Mutterlauge aus einem Gemisch von [Dimethyl-acroyl]-phenol mit Ausgangsmaterial.

Überhitzung reinen β, β -Dimethyl-acrylsäure-phenylesters (erhalten durch 4-stdg. Kochen mit Pyridin-Basen): 30 g Ester wurden 64 Stdn. im Rohr auf 320–330° erhitzt. Es entstand viel brennbares Gas. Das braune, zähe Produkt wurde destilliert: I. 9.7 g bei 70–120° und 13 mm, II. 3.5 g bei 120–135° und 13 mm. Rückstand: 11.7 g. Fraktion I wurde durch Behandeln mit Äther und Natronlauge in einen alkali-löslichen Teil (daraus isoliert 4.6 g Phenol, Sdp. 75–80° und 11 mm, Misch-Schmelzprobe) und 1.9 g Unverseifbares zerlegt. Dessen Geruch erinnerte an den des Styrols, Reaktion mit soda-alkalischer Permanganat-Lösung positiv. Aus II schieden sich nach erneuter Destillation 0.2 g krystallisiertes [Dimethyl-acroyl]-phenol ab (Misch-Schmelzprobe).

β, β -Dimethyl-acrylsäure-*p*-chlor-phenylester,
(CH_3)₂C:CH.CO.O.C₆H₄.Cl.

α -Brom-isovaleriansäure-*p*-chlor-phenylester

wurde, ganz analog dem Phenylester, erhalten durch Zusammenbringen von 140 g α -Brom-isovalerylbromid mit 100 g *p*-Chlor-phenol. Ausbeute 130 g (= 78%) eines Produktes vom Sdp.₁₅ 170–171°. (Überhitzung s. u. S. 949.)

$C_{11}H_{12}O_2ClBr$. Ber. C 45.29, H 4.15. Gef. C 45.50, H 4.36.

0.1979 g Sbst.: 0.2222 g AgCl + AgBr. — Ber. 0.2248 g.

Dimethyl-acrylsäure-*p*-chlor-phenylester: 100 g des genannten Esters wurden mit 300 g über Ätzkali getrocknetem Pyridin 4 Stdn. gekocht. Dann wurde verfahren wie bei Darstellung des Dimethyl-acrylsäure-phenylesters. Ausbeute 30 g (= 42%). Sdp.₁₅ 155–156°.

$C_{11}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 16.84. Gef. Cl 17.29.

¹⁹⁾ Tahara, B. 25, 1309 [1892], gibt als Sdp. an: 213° bei 717 mm.

²⁰⁾ Tahara, l. c. ²¹⁾ Dimroth, A. 446, 105 [1926].

²²⁾ B. 14, 1460 [1881]. ²³⁾ Auch Wallach (l. c.) gibt keinen Nachweis an.

Hiernach wäre der Ester noch brom-haltig, entspräche also den Verhältnissen des früheren Versuches. Eine Volhard-Titration nach Verseifung ergab 0.0052 g Br in 1 g Ester.

Überhitzung: 97 g Ester wurden im Rohr 62 Stdn. auf 255—260° erhitzt. Es entstand brennbares Gas. Die braune, dickflüssige Masse wurde destilliert. Das Destillat, 58 g bei 145—155° (12 mm), ein Gemisch von *o*-[Dimethyl-acroyl]-*p*-chlor-phenol (VII) (43%, denn 0.5488 g verbrauchten zur Verseifung 14.88 ccm n_{10} -Lauge statt 26.07 ccm für Ausgangsmaterial; s. u.) mit Ausgangsmaterial, wurde 16 Stdn. mit einer Lösung von 50 g Ätzkali in 150 g Alkohol gekocht. Dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit einer gesättigten Kaliumbicarbonat-Lösung²⁴⁾ gewaschen, getrocknet und destilliert: I. 24.0 g bei 103—115° (12 mm); II. 8.1 g bei 115—123° (12 mm). Aus Fraktion II schieden sich 1.7 g Festes ab: 5-Chlor-2-oxy-acetophenon (VIII). Es wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 53°²⁵⁾ (Misch-Schmelzprobe, Eisenchlorid-Reaktion).

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. C 56.30, H 4.13, Cl 20.80. Gef. C 56.30, H 4.05, Cl 21.23.

Anil: Krystalle aus Methylalkohol; Schmp. 117° (Misch-Schmelzprobe mit dem aus synthetisch gewonnenem 5-Chlor-2-oxy-acetophenon hergestellten Produkt).

$C_{14}H_{12}ONCl$. Ber. C 68.43, H 4.93, Cl 14.44, N 5.70.

Gef. „ 68.64, „ 5.17, „ 14.62, „ 5.80.

Molekulargewicht (nach Rast)²⁶⁾. Ber. 246. Gef. 200.

Die katalytische Wirkung des Bromwasserstoffes wurde durch folgende Versuche dargetan: Reiner β, β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester, 61 Stdn. auf 300—310° erhitzt, blieb fast unverändert (Verseifungszahl gef. 184.0, ber. 176.1). 5 g desselben Esters wurden nach dem Durchleiten einiger Blasen von Bromwasserstoff, ohne daß merkliche Gewichtszunahme eingetreten war, nur 38 Stdn. auf 250—260° erhitzt. Das mit Äther und Natronlauge behandelte, dann destillierte Produkt enthielt 24% umgelagertes (unverseifbares) Produkt, da 0.5731 g bei der Verseifung 24.60 ccm n_{10} -Lauge verbrauchten statt 32.54 für Ausgangsmaterial berechnet. Aus 3 g eines Esters, der unter Zusatz von 2 Tropfen Brom-isovaleriansäure-phenylester 38 Stdn. auf 250—260° erhitzt wurde, schieden sich nach der üblichen Aufarbeitung 0.2 g [Dimethyl-acroyl]-phenol direkt fest aus).

Die Abspaltung des Bromwasserstoffes aus den Estern der Brom-isovaleriansäure wurde direkt nachgewiesen, als 7 g ihres *p*-Chlor-phenylesters unter Durchleiten von Wasserstoff im Bad auf 250° erhitzt und die Gase durch Wasser geleitet wurden, in dem sich schon nach 6 Stdn. 95% des Möglichen an Bromwasserstoff befanden. Aus dem Rückstand konnten 2 g teilweise umgelagerter Dimethyl-acrylsäure-ester erhalten werden; 9% davon waren selbst unter diesen Bedingungen in das [Dimethyl-acroyl]-chlor-phenol übergegangen (0.5909 g Sbst. verbrauchten 25.79 ccm n_{10} -Lauge; ber. 28.07 ccm).

Beim Erhitzen des gebromten Esters im geschlossenen Rohr, 38 Stdn. auf 250°, trat völlige Verkohlung und massenhafte Bromwasserstoff-Entwicklung ein.

²⁴⁾ Aus dem Kaliumbicarbonat-Auszug ließ sich β, β -Dimethyl-acrylsäure gewinnen.

²⁵⁾ Nencki und Stoerber, l. c., geben als Schmp. 55° an. Der Siedepunkt des nach jenen Angaben hergestellten Präparates lag bei 118—120° und 12 mm.

²⁶⁾ B. 55, 1051 [1922].

Ölsäure- und Elaidinsäure-phenylester.

Ölsäure-phenylester: 20 g rohes Ölsäure-chlorid²⁷⁾ wurden mit 9 g Phenol langsam erhitzt und nach Beendigung der Gasentwicklung noch 4 Stdn. auf 160° gehalten. Das Produkt wurde mit Äther aufgenommen, mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert: 13 g bei 256—257° (12 mm) (= 55% Ausbeute). Der Ester blieb bei 0° flüssig.

$C_{24}H_{38}O_2$. Ber. C 80.39, H 10.69. Gef. C 80.23, H 10.73.

Elaidinsäure-phenylester wurde auf gleiche Weise aus rohem Elaidinsäure-chlorid²⁸⁾ dargestellt. Sdp.₁₂ 256—257°, Schmp. 22°. Ausbeute 58%.

$C_{24}H_{38}O_2$. Ber. C 80.39, H 10.69. Gef. C 80.34, H 10.54.

Als eine Probe dieses Esters mit alkohol. Kalilauge verseift wurde, ergab sich als Rohprodukt Elaidinsäure vom Schmp. 41° (ursprüngl. 44—45°); bei der Darstellung des Esters oder der Verseifung tritt also keine Umlagerung ein.

Überhitzung: 11 g Ölsäure-phenylester wurden 24 Stdn. im Bombenrohr auf 290—300° erhitzt. Das braune, dickflüssige Produkt wurde destilliert: I. 0.3 g bei 80—90° und 12 mm; II. 3.0 g bei 250—260° und 12 mm. Ein bedeutender Rückstand blieb im Kolben. Fraktion I erstarrte zu Nadeln von Phenol (Tribrom-phenol, Eisenchlorid-Reaktion). Fraktion II wurde bei 10° halbfest.

Erucasäure- und Brassidinsäure-phenylester.

Erucasäure-phenylester: 30 g (unreine) Erucasäure²⁹⁾ wurden mit 6 g Phosphortrichlorid 3 Stdn. auf 90° erhitzt. Das rohe Chlorid wurde abgossen und mit 13 g Phenol weiterbehandelt, wie beim Ölsäure-phenylester beschrieben. Sdp.₁₂ 285°, Schmp. des (unreinen) Esters: 18°. Ausbeute 21 g (= 57%).

$C_{28}H_{46}O_2$. Ber. C 81.09, H 11.19. Gef. C 80.68, H 11.11.

Brassidinsäure-phenylester wurde auf gleiche Weise aus Brassidinsäure³⁰⁾ dargestellt. Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 44°. Sdp.₁₂ 285°. Ausbeute 60%.

$C_{28}H_{46}O_2$. Ber. C 81.09, H 11.19. Gef. C 80.99, H 11.09.

Überhitzung: 10 g (unreiner) Erucasäure-phenylester wurden 38 Stdn. im Bombenrohr auf 290—300° erhitzt. Die Destillation des Produktes lieferte 0.2 g Phenol und 2.7 g bei 280—290° und 12 mm siedende Flüssigkeit, die bei etwa 21° erstarrte.

164. Joseph Loevenich, Josef Losen und Alfred Dierichs: Reaktionsfähigkeit von Halogen-kohlenwasserstoffen, II.: Umsetzungen mit ungesättigten Halogenalkylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 4. März 1927.)

Bisher sind nur wenige Versuche beschrieben worden, die die Reaktionsfähigkeit von Halogenalkylen mit ungesättigter Bindung quantitativ bestimmten. Um nun Vergleiche in dem Verhalten der ungesättigten Halogenalkyle — im besonderen bei „doppelten Umsetzungen“ — anstellen zu können,

²⁷⁾ B. **31**, 2349 [1898]. ²⁸⁾ B. **33**, 3582 [1900].

²⁹⁾ B. **19**, 3320 [1886]. ³⁰⁾ B. **19**, 3321 [1886].