

Beleganalysen.

0.0635 g Sb (als Brechweinstein) verbr. 10.5 ccm (Methylrot), 10.4 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.). Ber. 10.4 ccm.

0.0176 g As (als As₂O₃) verbr. 4.70 ccm n_{10} -KBrO₃ (Methylorange), 4.69 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.). Ber. 4.69 ccm.

0.0118 g Sb (als Brechweinstein) + 0.0176 g As (als As₂O₃) verbr. für Sb 1.94 ccm (Methylrot), 1.95 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.), ber. 1.94 ccm, verbr. für As 4.75 ccm n_{10} -KBrO₃ (Methylorange), 4.81 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.), ber. 4.69 ccm.

0.0915 g Sb (als Metall 99.9%) verbr. 15.01 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.). Ber. 15.03 ccm.

Handels-Antimon: Gef. 94.50% (Methylrot), 94.66% Sb (elektrometr.). 1.37% (destill., gewogen Mg₂As₂O₇), 1.38% As (elektrometr.).

Antimon-Blei-Legierungen: Gef. 2.62% (KBrO₃-Methylorange), 2.55% Sb, 0.30% As [Ce(SO₄)₂, elektrometr.] (vergl. die graphische Darstellung).

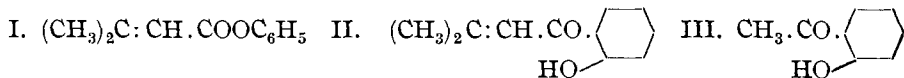
An der Durchführung der Versuche beteiligten sich die HHrn. H. Neuhäuser, H. Stadler und A. Scheuerer.

255. Siegfried Skraup: Zur Überhitzung des β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylesters.

[Aus d. Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 27. Juni 1928.)

Bei der Überhitzung des Dimethyl-acrylsäure-phenylesters (I) hatten Skraup und Beng¹⁾ ein Isomeres vom Schmp. 88° erhalten, das sie auf Grund seiner Eigenschaften, insbesondere seiner Spaltung mit alkoholischer Kalilauge in *o*-Oxy-acetophenon (III) und Aceton, als *o*-[β,β -Dimethyl-acroyl]-phenol (II) auffaßten. Diesen Angaben tritt nun Auwers²⁾ in einer Fassung entgegen, die mich zu folgender Feststellung zwingt:



In zwei völlig unabhängig von einander durchgeführten Versuchsreihen³⁾ wurde das bestrittene Produkt neuerdings anstandslos wieder erhalten, und ich lasse eine Probe davon Hrn. Auwers zugehen, um einen Rest für etwaige weitere Interessenten zurückzuhalten. Die Angaben über die Eigenschaften der Verbindung haben sich im wesentlichen bestätigt, sie wurden noch etwas ergänzt, speziell durch einen Nachweis für den fast fehlenden Phenol-Charakter⁴⁾ des Präparates durch Kupplung mit Diazosulfanilsäure. Will Auwers für das erhaltene Produkt eine andere Konstitution annehmen, so muß ich deren Namhaftmachung und Beweis ihm überlassen.

Warum dem Genannten die Darstellung nach unserer Vorschrift nicht gelungen ist, darüber kann ich nur die Vermutung hegen, daß der in Ab-

¹⁾ B. **60**, 942 [1927]. ²⁾ B. **61**, 416 [1928].

³⁾ Ich verdanke ihre Durchführung den HHrn. Dr. K. Steinruck und cand. chem. A. Sippel.

⁴⁾ vergl. dazu außer der früher zitierten Literatur das Verhalten des Pentamethylphenols, Dimroth und Mitarbeiter, B. **50**, 1534 [1917].

handlung I und II unserer fortlaufend nummerierten Untersuchungsserie⁵⁾ ausdrücklich betonten⁶⁾ Notwendigkeit genauester Temperatur-Regelung (die uns ein spezieller Heräus-Ofen mit elektrischer Heizung auf $\pm 2-3^0$ erlaubt) von Auwers' Mitarbeitern nicht genügend Rechnung getragen wurde. Der unten letztgenannte Versuch c) zeigt, daß in unserem speziellen Fall schon eine Temperatur-Differenz von 10^0 gewaltigen Einfluß ausübt.

Der negativ ausgefallene Versuch, mit dem Auwers von mir und Mitarbeitern geäußerte Ansichten über Acylwanderung bei der „Friesschen Verschiebung“ „eindeutig“ widerlegt zu haben glaubt, veranlaßt mich zu augenblicklicher Stellungnahme schon deshalb nicht, weil mir zum Studium der allgemeinen⁷⁾ Gesetzmäßigkeiten solcher Umlagerungen die Friesche Verschiebung mit ihren im allgemeinen sehr mäßigen Ausbeuten kein besonders geeignetes Beispiel zu sein scheint, während in recht glatt verlaufenden anderen Reaktionen mir allmählich ein Material zuwächst, über das ich später zusammenfassend zu berichten denke.

Versuche.

a) Aus 300 g Isovaleriansäure über 290 g α -Brom-isovaleriansäurebromid (Sdp. $70-72^0/12$ mm⁸⁾) wurden 215 g Brom-isovaleriansäure-phenylester (Sdp. $144^0/12$ mm; $d = 1.313/19^0$) und dann 100 g β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester erhalten (Sdp. $126-130^0/12$ mm; gef. C 74.73, 74.83 H 6.80, 6.99; ber. C 75.0, H 6.82).

20 g dieses Esters mit 0.06 g Brom-isovaleriansäure-phenylester wurden 45 Stdn. auf 235^0 erhitzt, wie früher aufgearbeitet, wobei zwischen 120^0 und 140^0 bei 12 mm ein zähes, bald erstarrendes Öl überging. Cyclohexan ist zum Umkrystallisieren besonders geeignet, aus dem es ganz farblos⁹⁾ erhalten wird; Schmp. 89^0 ; Eisenchlorid-Reaktion in Wasser, Alkohol, Aceton negativ; Bor-ester-Reaktion nach Dimroth bei ganz reiner Substanz positiv, aber schwach. Mit in Alkohol suspendierter Diazo-sulfanilsäure tritt auf Zusatz von etwas Lauge oder Natriumacetat Kuppelung ein (braunrote Lösung); Gegenprobe ohne Zusatz des [Dimethyl-acroyl]-phenols blieb lange farblos.

b) Aus 200 g Isovaleriansäure (anderer Herkunft) über 150 g Brom-valeriansäurebromid und 80 g Brom-ester wurden 16 g Ester (I) erhalten. Bei 45-stdg. Erhitzen von 12.7 g desselben mit 0.04 g Brom-ester auf 235^0 wurde ein relativ leichtflüssiges Destillat erhalten (teilweise unveränderter Ester), das auf Impfen leicht [Dimethyl-acroyl]-phenol abschied.

c) 20 g Ester (I) und 0.26 g Brom-ester, 45 Stdn. auf 245^0 erhitzt, gaben neben viel Gas und festen, kohligten Massen zähe, nicht destillierbare Produkte, aus denen das [Dimethyl-acroyl]-phenol nicht zu isolieren war.

⁵⁾ siehe besonders B. 58, 2488 [1925].

⁶⁾ und darum nicht bei jeder weiteren Mitteilung dieser Reihe wiederholten.

⁷⁾ und nur diesen gilt im Sinne des B. 57, 2033 [1924] ausgeführten Arbeitsprogrammes mein Interesse.

⁸⁾ Schleichers Angabe (A. 267, 115 [1892]) muß auf einem Irrtum beruhen.

⁹⁾ Bei langem Stehen am Licht färbt es sich oberflächlich gelb.