

Es hydrolysiert bereits durch Spuren Wasser zum wasser-unlöslichen, schwarzgrün schillernden Farbstoff-perchlorat, das gegen verd. Lauge beständig ist. Die erste Stufe wurde in wäßr. Suspension mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein, die zweite in der Suspension in viel heißem Alkohol bis zur vollständigen Lösung und zum Umschlag nach dem Hellgelb der Base VI titriert.

$C_{25}H_{22}ON \cdot ClO_4 \cdot HClO_4$ (552.3) Ber. $HClO_4$ 18.2 Gef. $HClO_4$ 19.3

$C_{25}H_{22}ON \cdot ClO_4$ (451.8) Ber. ClO_4 22.0 Gef. ClO_4 23.4

Das Farbstoff-perchlorat löst sich in Pyridin mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung reversibel intensiv rot.

2.6-Diphenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyridin (VII): Die alkoholische Lösung des Farbsalzes V wurde mit Ammoniak bis zur Entfärbung versetzt. Dabei flockte ein Produkt aus, das nach Umkristallisation aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 137° ergab. Mit der Carbinolbase vom gleichen Schmp. war die Depression 25°. Mit Salzsäure entstand kein Farbstoff.

$C_{25}H_{22}N_2$ (350.5) Ber. C 85.68 H 6.33 N 7.99 Gef. C 85.01 H 6.43 N 7.98

Bis-p-dimethylamino-chalkon (A. KUHN): 0.81 g *p*-Dimethylamino-acetophenon und 0.74 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in 15 ccm Äthanol mit 0.5 g Na-Alkoholat 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die nach 12 stdg. Aufbewahren erhaltenen orangegefärbten Kristalle ergaben nach Umkristallisieren aus Essigester feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 152°, Ausb. 0.9 g (65% d. Th.).

$C_{19}H_{22}ON_2$ (294.4) Ber. C 77.53 H 7.52 Gef. C 77.80 H 7.53

RÜDIGER BERTHOLD

Über Crotylbromid, I

DIE CROTYLIERUNG VON β -KETOESTERN

Aus dem Institut für Organische und Organisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden
(Eingegangen am 9. November 1956)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man die durch das bewegliche Brom des Crotylbromids bedingten geringen Ausbeuten bei Crotylierungen wesentlich verbessern kann. Dadurch wird die Darstellung vieler ungesättigter Verbindungen erleichtert.

Infolge der umständlichen und geringe Ausbeuten liefernden Darstellungsmethode des Crotylbromids¹⁾ wurden Crotylverbindungen bisher nur wenig beschrieben. Ziel vorliegender Arbeit war die Darstellung ungesättigter Säuren und Ketone aus Crotylbromid, das jetzt in beliebiger Menge aus Butadien und Bromwasserstoff hergestellt werden kann²⁾. Die unbefriedigenden Ausbeuten bei der Crotylierung von β -Ketosäurederivaten³⁾ sind vornehmlich auf eine Nebenreaktion zwischen Crotylbromid

1) CHARON, Ann. Chim. Physique [7] 17, 233 [1899].

2) R. VOIGT, J. prakt. Chem. [2] 151, 307 [1938].

3) J. v. BRAUN und R. GOSSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 377 [1924].

und Natriumäthylat zurückzuführen, das in einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester gemäß dem Gleichgewicht:



stets anwesend ist. Den aus Natriumäthylat und Crotylbromid entstehenden Äthylcrotyläther konnte ich in entsprechender Menge isolieren. Da sich obiges Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur nach rechts verschiebt, muß man Crotylierungen unter allen Umständen bei möglichst tiefen Temperaturen vornehmen. Man kann bis -10° heruntergehen, normalerweise genügt jedoch eine Reaktionstemperatur von $+5^\circ$ bis 10° , wobei man das Crotylbromid in der üblichen Weise zu dem Ester-enolat tropfen läßt; dabei treten aber schon geringe Mengen Äthylcrotyläther auf. Vorteilhafter läßt man die alkalische Enolatlösung zum tiefgekühlten Crotylbromid tropfen. Dann ist kein Äthylcrotyläther mehr nachweisbar, allerdings die Entstehung von Disubstitutionsprodukten nicht ganz zu vermeiden. Die Ausbeuteverbesserung ist von Fall zu Fall verschieden. Mußte man sich früher mit höchstens 50% d. Th. begnügen, so konnte ich ohne Schwierigkeiten 80% erreichen.

Alkoholunlösliche Natriumverbindungen (z. B. Phenylacetessigsäurenitril-natrium) werden in Suspension crotyliert. Bei letzterem kann man sogar in wäßriger Phase arbeiten, ebenso beim Natrium-malonester. Der Erfolg hängt von der Stabilität der Natriumverbindung in Wasser ab.

Weiter konnte ich beobachten, daß mit der Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome, also mit zunehmender „Acidität“ der Verbindung, die Reaktionsfähigkeit merklich, wenn auch geringfügig, nachläßt.

Die Darstellung von γ -crotylierten β -Ketosäureestern gelingt durch Acylierung von Acetessigester mittels entsprechender ungesättigter Säurechloride, allerdings mit mäßigen Ausbeuten. So erhielt ich aus $\Delta\gamma$ -Hexensäurechlorid und Natriumacetessigester $\Delta\gamma$ -Hexenoyl-acetessigester und daraus unter Abspaltung der Acetylgruppe $\Delta\gamma$ -Hexenoyl-essigester (γ -Crotyl-acetessigester), analog α,γ -Dicrotyl-acetessigester.

$\Delta\gamma$ -Hexensäure ist von E. N. ECCOT und R. P. LINSTEAD⁴⁾ aus Crotylbromid und Malonester dargestellt worden. Ich konnte eine Ausbeuteverbesserung von 65% d. Th. auf 94% d. Th. erzielen. $\Delta\gamma$ -Hexenoyl-essigester erhielt LA FORGE⁵⁾ aus Crotylacetone und Äthylcarbonat mit Natriumhydrid in besserer Ausbeute (85% d. Th.). Natriumhydrid war mir nicht zugänglich.

Versuche zur Darstellung von α -Crotyl- α -phenyl-acetessigester schlugen fehl. Bei der Crotylierung von α -Phenyl-acetessigester entstand immer Essigester und Crotylphenyl-essigester. Die $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ -Gruppe wird auch in der Kälte abgespalten. Dieser Effekt wird aus der Anordnung der negativen Gruppen am α -Kohlenstoffatom verständlich. Genau so verhielt sich α -Phenyl-acetessigsäure-nitril. Es entstand in jedem Falle Crotylphenyl-acetonitril, auch bei der Crotylierung in wäßriger Phase, welche letztere Methode das einfachste Verfahren zur Darstellung dieser Substanz sein dürfte⁶⁾. Verseift man diese, so erhält man Crotylphenyl-acetamid.

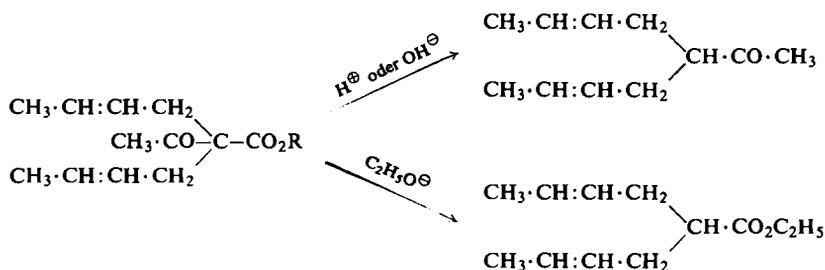
⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1929**, 2153; vgl. auch R. A. LETCH und R. P. LINSTEAD, ebenda **1934**, 1994.

⁵⁾ F. B. LA FORGE, N. GREEN und W. A. GERSDORFF, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3707 [1948]; vgl. auch F. W. SWAMER und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1352 [1950].

⁶⁾ H. WUNDERLICH, Pharmazie **8**, 918 [1953].

Crotyl-phenyl-essigsäure wurde von A. LEVY und G. DARZENS⁷⁾ aus Phenyl-malonester und Crotylbromid mit Natrium in Toluol erhalten. Die Darstellung in Alkohol war ihnen nicht gelungen. Crotyl-phenyl-acetamid liefert mit Chloral ein Additionsprodukt.

Bei der Ketonspaltung erhält man die gewünschten ungesättigten Ketone. Die Spaltung läßt sich bei den α - und γ -Monocrotyl-Substitutionsprodukten leicht durchführen, obwohl sie etwas langsamer reagieren als die entsprechenden gesättigten Verbindungen. Beachtlich ist dagegen die Resistenz der α,α -Dicrotyl- β -ketosäureester. Diese Verbindungen reagieren viel träger mit Alkali als ihre gesättigten Analoga; ihre Acetylgruppe ist schwerer abspaltbar, und man erhält unter den Bedingungen der Ketonspaltung neben Keton einen erheblichen Teil Säure. Diese Tatsache dürfte auf den Einfluß der Dicrotylsubstitution zurückzuführen sein, der die Negativierung des α -Kohlenstoffatoms durch die beiden benachbarten Carbonylgruppen stark abschwächt. Dadurch wird das Carboxylkohlenstoffatom fester gebunden und die CO_2 -Abspaltung der intermediär entstehenden β -Ketosäure erschwert. Natürlich soll bei diesem Erklärungsversuch die Möglichkeit einer sterischen Hinderung durch die steife *trans*-Bindung im Crotylrest nicht unerwähnt bleiben.



Auf den gleichen Effekt dürfte es zurückzuführen sein, daß α,α -Dicrotyl-aceton kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon bildet. Ersetzt man einen der beiden Crotylreste durch den Phenylrest, so kann man entsprechend eine außerordentlich erschwerte Dinitrophenylhydrazon-Bildung beobachten.

Die Säurespaltung der crotylierten β -Ketosäureester verläuft normal; bei den monocrotyl-substituierten erhält man nebenbei stets etwas Keton, während die disubstituierten fast quantitativ in die entsprechende Säure übergeführt werden können, deren Chloride man über das entsprechende Acetessigesterderivat in γ -ungesättigt substituierte β -Ketosäureester überführen kann.

Aus Kaliumcyanid und Crotylbromid erhält man Δ^β -Pentensäurenitril, wobei die Ausbeute gegenüber dem Verfahren von E. STRASSMANN⁸⁾ und K. v. AUWERS⁹⁾, die von α -Cyanbutylen- α -carbonsäure bzw. von Δ^β -Pentensäureamid ausgehen, wesentlich verbessert werden konnte. Dadurch wird auch das γ -Valerolacton und die β -Hydroxyvaleriansäure leichter zugänglich¹⁰⁾.

7) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199, 1131 [1934].

8) Mh. Chem. 18, 734 [1897].

9) Liebigs Ann. Chem. 432, 70 [1922].

10) R. FITTIG, Liebigs Ann. Chem. 283, 69, 74, 96 [1894].

Mit Natriumnitrit oder Nitromethan-natrium und Crotylbromid erhielt ich Öle, die sich beim Erhitzen spontan zersetzen.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor BOËTIUS, dessen großes Entgegenkommen die Durchführung der Arbeit ermöglichte, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

1. α -Crotyl-acetessigsäure-äthylester³⁾, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_4H_7) \cdot CO_2C_2H_5$

a) Eine Lösung von 1 Mol Natrium in 500 ccm Alkohol¹¹⁾ versetzt man bei 20° mit 131 g *Acetessigester*, läßt bei 0° innerhalb von 30 bis 40 Min. unter Rühren und guter Kühlung 135 g *Crotylbromid* zutropfen, rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter und läßt dann auf Zimmertemperatur erwärmen. Nun destilliert man auf dem Wasserbad unter Rühren $\frac{3}{4}$ des Alkohols ab, läßt erkalten und versetzt mit 250 ccm kaltem Wasser. Nach Auflösen des Natriumbromids trennt man den Ester ab, äthert nach, trocknet und rektifiziert. Der Nachlauf besteht aus *Dicrotyl-acetessigester*. Ausb. 141 g (76.1 % d. Th.) α -*Crotyl-acetessigester*.

b) Die wie oben bereitete *Natracetessigester*-Lösung gibt man tropfenweise unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und guter Außenkühlung während mindestens 2 Stdn. zu einer Lösung von 135 g *Crotylbromid* in 150 ccm absol. Alkohol. Am Anfang arbeitet man zweckmäßigerweise etwas langsamer, während am Ende schnelleres Zugeben möglich ist. Nach Zusatz von etwa 30 ccm setzt schon Natriumbromidabscheidung ein. Zum Schluß rührt man noch 1 Stde. weiter, läßt über Nacht stehen und arbeitet, wie oben beschrieben, auf. Man kann auch sofort aufarbeiten, jedoch leidet darunter die Ausbeute. Leicht ölige, angenehm esterartig riechende, farblose Flüssigkeit. Ausb. 158 g (85 % d. Th.). Sdp.₁₂ 107–108°; n_D^{25} 1.4410.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2) Ber. C 65.20 H 8.75 Gef. C 65.11 H 8.69, 8.76

Das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* erhält man durch Erhitzen von äquivalenten Mengen der Komponenten im Ölbad auf 200–220°, bis eine klare dunkelrote Lösung entstanden ist. Aus dieser kristallisieren oft erst nach mehreren Tagen rote Nadeln, Schmp. 84° (aus Methanol).

$C_{16}H_{20}O_6N_4$ (268.4) Ber. N 15.38 Gef. N 15.10, 15.18

2. Δ^Y -Hexenoyl-essigsäure-äthylester, $C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$: 1 Mol Δ^Y -Hexensäurechlorid läßt man unter Rühren bei höchstens + 5° innerhalb von 30 Min. in eine Lösung von 1 Mol *Natracetessigester* in 450 ccm absol. Alkohol eintropfen. Dann wird der Alkohol abdestilliert und nach dem Abkühlen auf 5° mit einer Lösung von 25 g Natrium in 500 ccm Alkohol über Nacht stehengelassen. Man verdünnt mit viel kaltem Wasser, trennt die ölige Phase ab und destilliert. Gelbes Öl, Sdp.₁₈ 118–125°. Ausb. 25 % d. Th. Δ^Y -Hexenoyl-essigsäure-äthylester.

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2) Ber. C 65.20 H 8.75 Gef. C 65.36 H 8.81, 8.79

3. α,α -Dicrotyl-aceton, $(C_4H_7)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$: 60 g *Dicrotylacetessigester* werden in einer Lösung von 20 g KOH in 20 g Wasser und 130 ccm Methanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von K_2CO_3 , das man nach etwa 15 Min. absaugt. Man erhitzt 30 Min. weiter und destilliert $\frac{3}{4}$ des Methanols über eine 30 cm lange Widmer-Kolonnen, wobei das Thermometer nicht über 60° ansteigen soll, um Verluste an Keton zu

*) Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

¹¹⁾ Die Äthylatlösung bereitet man sich vorteilhaft derart, daß man den Alkohol anfangs in Portionen zu je 50 ccm, später 100 ccm, zum Natrium gibt, so daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird. Man hat sie damit besser in der Hand.

vermeiden. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Keton abgetrennt (evtl. nachäthern). Farblose ketonartig riechende Flüssigkeit. Sdp.₁₂ 95–96°. Ausb. 35% d. Th., n_D^{25} 1.4547. Die über 100° übergelenden Anteile bestehen zum größten Teil aus Dicrotylacetessigester. *asymm.* Dicrotylaceton gibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Hydrazon.

$C_{11}H_{18}O$ (166.3) Ber. C 79.44 H 10.91 Gef. C 79.25 H 10.99

4. $\Delta\gamma$ -Hexensäure⁴⁾

a) In eine fast siedend heiße Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd in 70 ccm Wasser und 350 ccm Methanol trägt man 220 g *Crotylmalonester* in Portionen zu je 20 ccm ein. Nach Zugabe der ersten Portion siedet die Mischung heftig auf. Wenn das Sieden nachläßt, gibt man den nächsten Anteil zu usw. Ist alles zugegeben, erhitzt man noch 45 Min. zum Sieden und destilliert das Methanol und den Alkohol ab. Der noch heiße Rückstand wird in einer Schale eingedampft, bis sich an der Oberfläche Kristalle abscheiden. Man läßt unter Rühren erkalten und erhält Kalium-crotylmalonat als weiße klebrige Masse.

Dieses wird mit konz. Salzsäure bis p_H 2 versetzt, in Eiswasser gekühlt und vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid scharf abgesaugt, nachdem das Kalium-crotylmalonat vollkommen verschwunden ist. Der Rückstand wird einmal und das Filtrat 3-mal mit Äther extrahiert und aufgearbeitet. Ausb. 94% d. Th.

b) 18 g α -*Crotyl-acetessigester* werden mit 25 ccm 45-proz. Kalilauge 2 Stdn. gekocht. Etwas entstandenes Keton wird ausgeäthert und die wäbr. Phase angesäuert. Die abgeschiedene $\Delta\gamma$ -Hexensäure nimmt man in Äther auf, trocknet und destilliert. Ausb. 48% d. Th. Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, Sdp.₁₆ 107–108°.

$C_6H_{10}O_2$ (114.1) Ber. C 63.15 H 8.83 Gef. C 63.11 H 8.82

5. α -*Crotyl-phenyl-acetonitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_7) \cdot CN$: 65 g *Phenyl-acetessigsäure-nitril-natrium* werden in 180 ccm Alkohol suspendiert. Man versetzt unter Rühren mit 49 g *Crotylbromid* und läßt 20 Min. reagieren. Man kann auch das bei der Darstellung des *Phenyl-acetessigsäure-nitril-natriums* nach R. WALTHER und P. G. SCHICKLER¹²⁾ anfallende Reaktionsgemisch ohne Isolierung des Natriumsalzes direkt crotylieren. Man filtriert vom Ungelösten ab und fraktioniert. Ausb. 75% d. Th.

Phenyl-acetessigsäure-nitril-natrium wird in der 3-fachen Menge Wasser bei 45° gelöst und mit der äquivalenten Menge *Crotylbromid* versetzt. Nach 20 Min. kräftigen Rührens hat sich ein gelbes Öl abgeschieden, das abgetrennt und destilliert wird. Ausb. 50% d. Th. α -*Crotyl-phenyl-acetonitril*. Sauerkrautähnlich riechendes Öl, Sdp.₁₄ 148–150°, Sdp.₄₅ 178–180°. n_D^{25} 1.5183.

$C_{12}H_{13}N$ (171.2) Ber. N 8.18 Gef. N 7.92, 7.99

6. α -*Crotyl-phenyl-acetamid*, $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_7) \cdot CONH_2$: 7 g α -*Crotyl-phenyl-acetonitril* werden mit 4 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol 8 Stdn. erhitzt. Nachdem man in 300 ccm kaltes Wasser eingegossen hat, erstarrt das sich sofort abscheidende Öl bald zu einer klebrigen Masse (Ausb. 90% d. Th.); nach Umkristallisieren aus Petroläther und Alkohol weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 119°.

$C_{12}H_{15}ON$ (189.2) Ber. N 7.40 Gef. N 7.28, 7.54

Das Amid gibt mit Chloral ein Additionsprodukt, wenn man gleiche Teile von beiden 1 Stde. auf 120° erhitzt. Nach 24 Stdn. wird der entstandene Brei mit Benzol angeteigt und abgesaugt. Ausb. 40% d. Th.; weißes Pulver, Schmp. 125° (aus Benzol).

$C_{14}H_{16}O_2NCl_3$ (336.5) Ber. C 50.09 H 4.50 N 4.17 Gef. C 49.81 H 4.62 N 4.11

¹²⁾ J. prakt. Chem. [2] 55, 434 [1897].

Tab. I. Crotylierte β -Ketoester (Äthylester)

Dargestellte Verbindung	Darstellung	Weg Ausb. % d. Th.)	Eigenschaften	Siedepunkt	Brutto- Formel	Mol.- Gew.	Analyse
1 Dicrotylacetessigester ²⁾	aus Crotylacetessigester und Crotylbromid	1 b	91 Gelbliches Öl, n_D^{25} 1.4494	Sdp. ₁₄ 142—144°	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	248.3	Ber. C 71.56 H 9.30 Gef. C 71.41 H 9.19
2 α -Crotyl-benzoylessigester	aus Benzoylessigester und Crotylbromid	1 a	79 Öl, bildet kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon	Sdp. ₁₀ 187—188°	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	246.3	Ber. C 73.13 H 7.31 Gef. C 72.97 H 7.35
3 α -Crotyl- α -butyl-acetessigester	aus α -Butyl-acetessigester und Crotylbromid	1 b	78 Farbloses Öl, gibt kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon	Sdp. ₁₅ 138—141°	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	240.3	Ber. C 70.91 H 10.50 Gef. C 69.91 H 10.08
4 α -Crotyl- γ -phenyl-acetessigester	aus γ -Phenyl-acetessigester und Crotylbromid	1 a	68 Gelbes Öl	Sdp. ₃ 180—185°	C ₁₆ H ₂₀ O ₃	260.3	Ber. C 70.38 H 7.69 Gef. C 70.28 H 7.66
5 α -Crotyl-propionyl-essigester	aus Propionyl-essigester und Crotylbromid	1 a	75 Farblose Flüssigkeit, gibt mit Hydrazinhydrat 3-Äthyl-4-crotyl-pyrazolon, Blättchen (aus Methanol), Schmp. 181° C ₉ H ₁₄ ON ₂ (160.2) Ber. N 16.89 Gef. N 16.95	Sdp. ₅ 115—117°	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	198.2	Ber. C 66.66 H 9.99 Gef. C 66.47 H 10.11
6 α -Crotyl- α -methyl-propionyl-essigester	aus α -Methyl-propionyl-essigester und Crotylbromid	1 b	86 Farbloses Öl	Sdp. ₁₀ 115—116°	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	212.3	Ber. C 67.92 H 9.43 Gef. C 68.11 H 9.53
7 α -Crotyl-butyrylessigester	aus Butyrylessigester und Crotylbromid	1 a	85 Farblose Flüssigkeit, die sich langsam gelb färbt	Sdp. ₂₁ 122°	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	212.3	Ber. C 67.92 H 9.43 Gef. C 67.75 H 8.79
8 1-Crotyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester	aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester u. Crotylbromid	1 b	45 Läßt sich schwerer crotylieren, Reaktion bei 60° Ätherbildung	Sdp. ₁₂ 150—152°	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	224.3	Ber. C 69.60 H 8.99 Gef. C 69.76 H 9.11
9 α , γ -Dicrotyl-acetessigester	aus Δ^7 -Hexenyl-essigester und Crotylbromid	1 a	65 Gelbes Öl	Sdp. ₈ 150—160° Sdp. ₂₅ 168—170°	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	248.3	Ber. C 71.56 H 9.30 Gef. C 71.41 H 9.35
10 γ , γ -Dicrotyl-acetessigester	aus Dicrotyl-acetylchlorid und Acetessigester und Abspaltung der Acetylgruppe	—	41 Gelbes Öl	Sdp. ₁₂ 150—160°	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	248.3	Ber. C 71.56 H 9.30 Gef. C 71.72 H 9.45

Tab. 2. Ungesättigte Ketone

Verbindung	Dargestellt aus	Ausb. (% d. Th.) (bez. auf β -Ketoester)	Eigenschaften	Physik. Daten	Brutto- Formel	Mol.- Gew.	Analyse
1 Crotylacetone ³⁾	α -Crotyl-acetessigester	—	2,4-Dinitro-phenylhydrazon, rotgelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 70.5° Ber. N 18.91 Gef. N 18.99	Sdp. ₇₆ 155—156° n_D^{25} 1.4280	C ₇ H ₁₂ O	112.2	—
2 ω -Crotyl-acetophenon	α -Crotyl-benzoylessigester	65	Blättchen (aus verd. Alkohol), 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 99° aus Alkohol Ber. N 15.34 Gef. N 15.23	Sdp. ₁₅ 142° Schmp. 36°	C ₁₂ H ₁₄ O	174.2	Ber. C 82.75 H 8.04 Gef. C 82.61 H 8.11
3 α -Äthyl- α' -crotyl-aceton	α -Crotyl-butylessigester	71	Farblose, bewegliche, ange- nehm riechende Flüssigkeit	Sdp. ₈ 61—62° Sdp. ₇₆ 178—180°	C ₉ H ₁₆ O	140.2	Ber. C 77.11 H 11.50 Gef. C 77.03 H 11.52
4 α -Phenyl- α' -crotyl-aceton	γ -Phenyl- α -crotyl-acetessigester	67	Farblose Flüssigkeit	Sdp. ₃ 146—147°	C ₁₃ H ₁₆ O	188.3	Ber. C 82.97 H 8.50 Gef. C 83.05 H 8.41
5 α -Methyl- α' -crotyl-aceton	α -Crotyl-propionylessigester	81	Farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit	Sdp. ₁₆ 61—62° Sdp. ₇₆ 170—172°	C ₈ H ₁₄ O	126.2	Ber. C 76.19 H 11.11 Gef. C 76.26 H 11.26
6 α, α' -Dimethyl- α -crotyl-aceton	α -Crotyl- α -methyl-propionyl- essigester	79	Farblose Flüssigkeit	Sdp. ₁₀ 71—73°	C ₉ H ₁₆ O	140.2	Ber. C 77.11 H 11.50 Gef. C 77.31 H 11.31
7 α -Butyl- α -crotyl-aceton	α -Crotyl- α -butyl-acetessigester	72	Farblose Flüssigkeit	Sdp. ₂₀ 100—104°	C ₁₁ H ₂₀ O	168.3	Ber. C 78.57 H 11.90 Gef. C 78.29 H 11.88
8 1-Crotyl-cyclohexanon-(2)	1-Crotyl-cyclohexanon-(2)- carbonsäure-(1)-äthylester	50	Farblose, an der Luft sich gelb färbende Flüssigkeit	Sdp. ₂₃ 93—94°	C ₁₀ H ₁₆ O	152.2	Ber. C 78.94 H 10.51 Gef. C 78.99 H 10.61
9 α -Methyl- α -crotyl-aceton	α -Crotyl- α -methyl-acet- essigester	78	Farblose, ketonartig riechende Flüssigkeit	Sdp. ₁₂ 62—63°	C ₈ H ₁₄ O	126.2	Ber. C 76.19 H 11.11 Gef. C 76.21 H 11.12
10 α, α' -Dicrotyl-aceton	α, γ -Dicrotyl-acetessigester	43	Farblose, leicht ölige Flüssigkeit	Sdp. ₈ 103—108°	C ₁₁ H ₁₈ O	166.3	Ber. C 79.51 H 10.84 Gef. C 79.40 H 10.97

Tab. 3. Ungesättigte Säuren und ihre Derivate

Verbindung	Darstellung	Ausb. (% d. Th.)	Eigenschaften	Sdp. bzw. Schmp.	Brutto- Formel	Mol- Gew.	Analyse
1 a $\Delta\gamma$ -Hexensäure ⁴⁾	aus α -Crotyl-acetessigester durch Säurespaltung	94	Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit	Sdp. ₁₆ 107—108°	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.2	Ber. C 63.15 H 8.83 Gef. C 63.11 H 8.82
b $\Delta\gamma$ -Hexensäure-äthylester	durch Alkohololyse von α -Crotyl-acetessigester	52	Farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit	Sdp. ₁₇ 67° Sdp. ₇₅₆ 169—171°	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.52 H 10.06
2 a α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure	aus α,α -Dicrotyl-acetessigester durch Säurespaltung	69	Farblose Flüssigkeit, n _D ²⁵ 1.4611. Bei der Darstellung entsteht ca. 30% α,α -Dicrotyl-aceton	Sdp. ₁₂ 144—145°	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168.2	Ber. C 71.40 H 9.58 Gef. C 71.20 H 9.51
b α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure-äthylester	durch Alkohololyse von α,α -Dicrotyl-acetessigester	85	Farblose Flüssigkeit, n _D ²⁵ 1.4462	Sdp. ₁₄ 105—106°	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.3	Ber. C 73.43 H 10.17 Gef. C 73.01 H 9.65
c α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure-chlorid	aus α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure und Thionylchlorid	61	Gelbliche Flüssigkeit, stechender Geruch	Sdp. ₁₀ 103°	C ₁₀ H ₁₅ OCl	186.8	Ber. Cl 19.06 Gef. Cl 18.79
d α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure-amid	aus α -Crotyl- α -butyl-acetessigester-chlorid und wäbr. Ammoniak	90	Weißes Pulver, läßt sich aus wenig Benzol umkristallisieren	Schmp. 102—104°	C ₁₀ H ₁₇ ON	167.2	Ber. C 71.83 H 10.25 Gef. C 71.79 H 10.31
e α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure-anilid	aus α -Crotyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure-chlorid u. Anilin in Benzol	83	Lange Nadeln aus Benzol	Schmp. 93°	C ₁₆ H ₂₁ ON	243.3	Ber. N 5.75 Gef. N 5.81
3 α -Butyl- $\Delta\gamma$ -hexensäure	aus α -Crotyl- α -butyl-acetessigester durch Säurespaltung	72	Farbloses Öl	Sdp. ₁₅ 148—150°	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.2	Ber. C 70.58 H 10.58 Gef. C 70.41 H 10.55
4 $\Delta\gamma$ -Pentensäure-nitriß ⁹⁾	aus Crotylbromid und KCN in Methanol und Wasser (3:2). Reagiert sehr heftig! Der Destillationsvorlauf enthält Isonitri	61	Farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit. Gibt beim Verseifen mit H ₂ SO ₄ γ -Valerolacton und mit Alkali β -Hydroxy-valeriansäure	Sdp. ₇₅₆ 145—147°	C ₅ H ₇ N	81.1	Ber. N 17.27 Gef. N 17.38