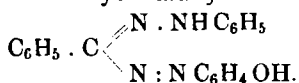


eine auf 100° erwärmte Lösung in conc. Schwefelsäure entsteht ein weisser Körper, der gegen 170° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Auch conc. Schwefelsäure wirkt nicht verändernd, unlöslich in Alkalien, in ätherischer Lösung entsteht mit gasförmiger Salzsäure kein Salz, Jodmethyl wird bei 3 stündigem Erhitzen auf 100° noch nicht addirt.

Endlich sei noch erwähnt, dass das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid durch alkalische Reduction in die zugehörige Formazylverbindung¹⁾ übergeht.

p-Monooxyformazylbenzol²⁾,



Je 5 g Oxyverbindung werden mit 300 g Wasser übergossen, in der Wärme mit einem Ueberschuss von Ammoniak zur Lösung gebracht und bei 50°—60° mit soviel wässrigem Schwefelammon versetzt, dass die Flüssigkeit nach einer halben Stunde noch deutlich danach riecht. Die tiefrothe Flüssigkeit wird dann angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Tiefrothe, amorphe Masse, die bei 110° anfängt zu sintern und zwischen 153° und 155° schmilzt. In Alkalien und Ammoniak löslich, die Lösung in conc. Schwefelsäure ist schmutzig-grün.

Die Ausbeute ist ungenügend und scheint die Reduction mit Natriumamalgam glatter zu verlaufen.

334. Edv. Hjelt: Ueber einige alkylsubstituirte Valerolactone.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Um den Einfluss der Alkyle auf die Lactonbildung bei verschiedenen Substitutionsstellungen kennen zu lernen, habe ich auch einige α -Alkylvalerolactone dargestellt und ihre Bildungsgeschwindigkeit aus den entsprechenden Oxysäuren untersucht. Allylessigsäure kann bekanntlich leicht in Valerolacton übergeführt werden. Analog müssten sich alkylsubstituirte Allylessigsäuren verhalten. Zu ihrer Darstellung habe ich die Malonsäureestermethode angewandt. Ich werde hier zunächst die erhaltenen neuen Alkylallylmalonsäuren und Alkylallylessigsäuren kurz beschreiben.

¹⁾ vergl. diese Berichte 28, 1694: Bildung von Di-*p*-oxyformazylameisensäure.

²⁾ Noch nicht analysirt.

Allyläthylmalonsäure. Der Ester dieser Säure wurde aus Allylmalonsäureester, Aethylbromid und Natriumäthylat in gewöhnlicher Weise dargestellt. Aus 50 g Allylmalonsäureester wurde 24 g zwischen 229—238° siedender Ester erhalten. Der reine Aethylallylmalonsäureester siedet bei 233°. Der Ester musste längere Zeit mit dem dreifachen der berechneten Menge concentrirter Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt werden, ehe die Verseifung eine vollständige war. Die durch Salzsäure abgeschiedene und in Aether aufgenommene Säure wurde einige Mal aus Benzol umkrystallisirt und in grossen, klaren Krystallen erhalten, die bei 107—108° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.8, H 6.98.

Gef. » » 55.3, 55.4, » 6.8, 6.95.

Aethylallylessigsäure. Wenn Allylmalonsäure auf 150° erhitzt wird, findet Kohlendioxydabspaltung statt. Die zurückbleibende einbasische Säure siedet genau bei 208°. Sie riecht zugleich nach Allylessigsäure und Buttersäure.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 65.6, H 9.4.

Gef. » » 65.5, » 9.5.

Propylallylmalonsäure. Zu ihrer Darstellung wurde sowohl Propyljodid als Propylbromid angewandt. Letzteres giebt bessere Ausbeute. Es wurden aus 60 g Allylmalonsäureester 44 g zwischen 238° und 244° siedender Ester erhalten. Die Hauptmenge geht bei 240—241° über. Die nach der Verseifung freigemachte Säure wurde aus Aether und Benzol umkrystallisirt und in Form mikroskopischer Nadeln erhalten, die bei 115° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_4$.

Procente: C 58.1, H 7.5.

Gef. » » 58.4, » 7.8.

Allylpropylelessigsäure entsteht aus der vorgenannten Verbindung durch Kohlendioxydabspaltung und geht bei der Destillation bei 218—221° über. Zur Analyse wurde eine bei 221° aufgefangene Probe benutzt:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.9.

Gef. » » 67.6, » 10.1.

Isopropylallylmalonsäure. Aus 54.6 g Allylmalonsäureester wurden bei Anwendung von Isopropylbromid 31.3 g zwischen 232° und 238° siedendes Product erhalten. Die abgeschiedene umkrystallisirte Säure gleicht sehr der Propylallylmalonsäure, sie schmilzt aber etwas niedriger. Der höchste gefundene Schmelzpunkt war 112.5°, bei einer anderen Darstellung konnte er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol nicht höher als bis 107.5° gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_4$.

Procente: C 58.1, H 7.5.
Gef. » » 58.05, » 7.7.

Isopropylelessigsäure, in gleicher Weise wie die übrigen erwähnten einbasischen Säuren dargestellt, bildet eine sauer und ranzig riechende Flüssigkeit, die bei 217^0 siedet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.9.
Gef. » » 67.4, » 9.7.

Das elektrische Leitvermögen der Propylallyl- und Isopropylallylmalonsäure ist von Hrn. R. Malmström hier bestimmt worden und hat derselbe gefunden für¹⁾:

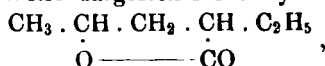
Propylallylmalonsäure: K 0.93.

Isopropylallylmalonsäure: » 1.46.

Diese Resultate stehen in Uebereinstimmung mit den von Walden bei Untersuchung einer ganzen Reihe von Allylmalonsäuren erhaltenen²⁾.

Bei der Ueberführung der ungesättigten einbasischen Säuren in Lactone habe ich, nach Fittig's Vorschrift, dieselben mit der fünf-fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:1) 15 Minuten gekocht, dann Wasser zugesetzt, von Neuem kurze Zeit zum Kochen erbitzt und schliesslich mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung wurde, behufs Entfernung noch vorhandener Säure, mit Sodalösung geschüttelt, dann verdunstet und der Rückstand mit geglühter Potasche entwässert und destillirt.

Das in dieser Weise dargestellte Aethylvalerolacton,



geht fast vollständig zwischen 216 — 220^0 über. Das reine Lacton siedet bei 216^0 und besitzt den für die flüchtigen Lactone charakteristischen Geruch.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2$.

Procente: C 65.6, H 9.4.
Gef. » » 65.5, » 9.6.

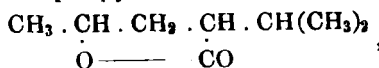
Propylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, wie das
 $\quad \quad \quad \text{O} \text{ ————— } \text{CO}$

vorige eine Flüssigkeit, siedet bei 233^0 .

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.85.
Gef. » » 67.3, » 9.8.

Das isomere Isopropylvalerolacton,



¹⁾ Die Versuchszahlen sind in Oefvers finska Vet. Soc. förh. Heft 38 veröffentlicht.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

siedet etwas niedriger, nämlich bei 224°. Das Rohproduct destillierte zwischen 218° und 225°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.85.

Gef. » » 67.5, » 10.1.

Die Versuche in Bezug auf die Bildungsgeschwindigkeit der Lactone wurden in der Hauptsache wie meine früheren Bestimmungen bei den γ -Oxysäuren ausgeführt¹⁾. Vom Lacton wurde 0.0055 Molekulargewicht in Grammen abgewogen, mit 27.5 ccm $\frac{1}{5}$ normal Kalihydrat versetzt und bei aufgerichtetem Kühler erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die eventuell noch alkalische Lösung mit einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ normal Salzsäure neutralisirt und in den mit 100 ccm-Marke versehenen Versuchskolben gebracht. Nach Vorwärmen auf die Versuchstemperatur wurden 50 ccm $\frac{1}{10}$ normal Salzsäure schnell zugefügt und bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Als Versuchstemperatur wurde hier 79° angewandt. Von der Lösung wurden nach bestimmten Zeiten 10 ccm herausgenommen und mit $\frac{1}{50}$ normal Kalihydrat titirt. Da die früheren Bestimmungen über die Bildungsgeschwindigkeit des Valerolactons bei 100° gemacht wurden, habe ich, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Bildung dieses Lactones von Neuem und zwar bei 79° untersucht.

Die Geschwindigkeitscoëfficienten sind nach der Formel $Ac = x/A - x \cdot l/t$ berechnet. Bei der Berechnung der Mittelwerthe sind die ersten nach 10 Minuten gemachten Bestimmungen nicht in Betracht gezogen, weil sie nicht ganz zuverlässig sind.

Temperatur 79° Zeit in Minuten	Valerolacton aus γ -Oxyvaleriansäure				Aethylvalerolacton aus Aethyl- γ -oxyvaleriansäure			
	I		II		I		II	
	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac
0	(100)	—	(100)	—	(100)	—	—	—
10	95.9	—	97.8	—	90.8	(0.0101)	—	—
20	94.2	0.0031	95.4	0.0024	83.0	0.0102	—	—
40	90.32	0.0027	90.6	0.0026	70.0	0.0107	—	—
80	81.2	0.0029	82.4	0.0027	53.6	0.0108	—	—
160	69.8	0.0027	71.2	0.0027	37.6	0.0103	—	—
320	52.7	0.0028	56.98	0.0024	23.4	0.0102	—	—
460	—	—	—	—	17.6	0.0102	—	—
510	—	—	45.2	0.0024	—	—	—	—
640	37.8	0.0026	—	—	—	—	—	—
Mittel	0.0028		0.0026		0.0104			

¹⁾ Diese Berichte 24, 1236.

Temperatur 79° Zeit in Minuten	Propylvalerolacton aus Propyl- γ -oxyvaleriansäure				Isopropylvalerolacton aus Iso- propyl- γ -oxyvaleriansäure			
	I		II		I		II	
	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac
0	(100)		(100)		(100)		(100)	
10	90.6	(0.0104)	—	—	90.1	(0.0110)	89.9	(0.0112)
20	82.6	0.0105	79.8	(0.0127)	84.0	0.0095	84.0	0.0095
40	71.6	0.0099	69.7	0.0109	75.2	0.0088	73.7	0.0089
80	54.7	0.0104	—	—	61.0	0.0080	60.5	0.0082
160	38.3	0.0101	36.5	0.0109	44.0	0.0077		
320	24.5	0.0096	—	—	28.8	0.0077		
370	—	—	22.1	0.0095	—	—		
450	—	—	19.0	0.0095	—	—		
520	18.0	0.0088	—	—	20.0	0.0077		
600	16.4	0.0085	—	—	—	—		
Mittel		0.0099		0.0102		0.0082		0.0088

Ordnet man die Reactionscoëfficienten nach steigender Grösse, so erhält man folgende Serie:

	Ac
γ -Oxyvaleriansäure	0.0027
Isopropyl- γ -oxyvaleriansäure	0.0085
Propyl- γ -oxyvaleriansäure	0.0100
Aethyl- γ -oxyvaleriansäure	0.0104

Auch in der α -Stellung substituiert, wirken also die Alkyle beschleunigend auf die Reaction, doch ist hier zu bemerken, dass die drei untersuchten Alkyle ungefähr gleich starken Einfluss ausüben. Die überaus starke Wirkung des Isopropyls in der γ -Stellung tritt hier garnicht hervor. Dasselbe Ergebniss ergab die früher gemachte Untersuchung über die Bildungsgeschwindigkeit des α -Isopropylcumarins, obgleich ich das Verhalten dieser Verbindung anders zu deuten versuchte¹⁾.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3331.