

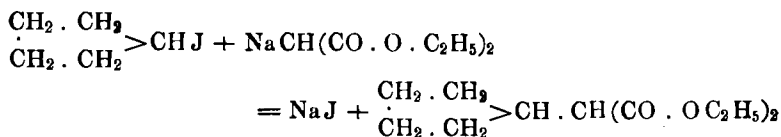
Von den Monacylmalonsäureestern werden aber augenscheinlich die in der Acylgruppe ein gesättigtes Alkoholradical enthaltenden nicht gespalten, sondern in das Hydrazon resp. den Pyrazolonester übergeführt, während beim Vorhandensein ungesättigter, also negativer Gruppen im Acyl neben der Hydrazon- resp. Pyrazolonesterbildung auch noch eine Spaltung in Acylphenylhydrazid und Malonsäureester herläuft. Die letztere Reaction ist damit augenscheinlich durch die elektrochemische Natur der in den Malonsäureester eingetretenen Gruppen beeinflusst und wird durch grössere Negativität derselben oder grössere Zahl von Acylen wesentlich befördert.

336. Aart Verwey: Pentamethenylmalonsäure und Pentamethenyllessigsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Das aus Holzöl-Ketopentamethen durch Vermittlung des Pentamethenylalkohols dargestellte Pentamethenyljodür setzt sich mit Natriummalonsäureester in siedender ätherischer Lösung so gut wie gar nicht, in Benzol nur schwer, leichter in siedendem Toluol um. Man stellt sich durch Eintragen von 1 Mol. Natrium in Gestalt feinsten Drahtes in ein Gemisch von 2 Mol. Malonsäureester mit der fünf-fachen Menge Toluol durch Stehenlassen den Brei von Natriummalonsäureester dar, versetzt diesen mit 2 Mol. Pentamethenyljodür und kocht am Rückflusskühler. Nach 7 bis 8 Stunden ist der Process



vollendet, und der breiige Natriummalonsäureester in ein dichtes körniges Pulver von Jodnatrium umgewandelt. Letzteres wird jetzt in Wasser gelöst, die Toluolschicht abgehoben, mit etwas Aether verdünnt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers im luftverdünnten Raume rectificirt. Nach Entfernung des Toluols siedet die Hauptportion zwischen 137—138° unter einem Druck von 13 mm. Sie ist jodfrei und gab bei der Analyse Werthe, welche zu den für Pentamethenylmalonsäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$, berechneten stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 8.77,
Gef. » » 63.23, 63.03, » 8.32, 8.69.

Die Ausbeute betrug gegen 50 pCt. der Theorie.

Durch eine zehnprocentige absolut alkoholische Kalilösung wird dieser Ester auf dem Dampfbade in ausserordentlich kurzer Zeit verseift. Das Kaliumsalz der Pentamethenylmalonsäure scheidet sich dabei als schneeweisses Krystallpulver ab, das nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und mit Aether nach dem Trocknen im Vacuum vollständig rein ist.

Analyse: Ber. für $C_5H_9 \cdot CH(CO \cdot OK)_2$.

Procente: K 31.45.

Gef. » » 31.14, 31.22.

Es ist stark hygroskopisch. Die concentrirte wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryum in der Kälte keine Abscheidung, wohl aber beim Erhitzen; doch liess sich das Baryumsalz auf diese Weise beim Arbeiten mit geringen Mengen nicht chlorfrei darstellen.

Die wässrige Lösung wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und im Hagemann'schen Apparate mit Aether erschöpft. Letzterer hinterliess beim Verdunsten die krystallinische Pentamethenylmalonsäure, $C_5H_9 \cdot CH(CO \cdot OH)_2$, welche direct zwischen $158-160^\circ$, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei $162-163^\circ$ schmolz.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

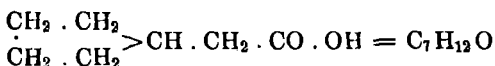
Procente: C 55.81, H 6.98,

Gef. » » 55.43, 55.38, » 6.79, 7.19.

Sie krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen.

Die wässrige Lösung gab beim Sättigen mit überschüssigem Baryumcarbonat und Eindampfen der Lösung das Baryumsalz als weisse Krystallmasse, die bei 100° nur wenig an Gewicht verlor und 44.38 pCt. Baryum anstatt 44.64 nach der Formel $C_8H_{10}BaO_4$ enthielt.

Die Pentamethenylmalonsäure entwickelt schon beim Schmelzen langsam Kohlensäuregas. Die Zersetzung vollendet sich bei 180° in kurzer Zeit. Dabei hinterbleibt ein Oel, welches unter 26 mm Druck fast vollkommen bei $139-140^\circ$ destillirt ohne zu erstarren, und nun die der Formel der Pentamethenylelessigsäure



entsprechende Zusammensetzung ergibt:

Analyse: Ber. Procente: C 65.63, H 9.38.

Gef. » » 65.19, 65.43, » 9.48, 9.62.

Das Silbersalz dieser Säure fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem es sehr

schwer löslich ist, schießt es in feinen farblosen Nadeln von der Formel $C_7H_{11}AgO_2$ an.

Analyse: Ber. Procente: C 35.74, H 4.68, Ag 45.96.

Gef. » » 35.26, » 4.91, » 46.05.

Durch Jodäthyl wird es sehr leicht in den Pentamethenyl-essigester, ein farbloses, unter gewöhnlichem Druck zwischen 191^0 und 192^0 siedendes Oel von sehr angenehmem, an Buttersäureester erinnerndem Geruch übergeführt. Bei der geringen Menge mir zur Disposition stehender Substanz war es nicht möglich, den Ester ganz vollkommen von Jodäthyl zu befreien, sodass die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse nur annähernde Werthe ergaben.

364. Erwin Oberreit: Bromwasserstoffaddition an Diallylessigsäure und Diallylaceton.

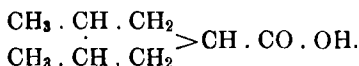
[Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Die Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, 1.5-Dibromüre und aus diesen durch Abspaltung der Bromatome unter Ringschluss Pentamethenderivate zu erhalten, z. B.

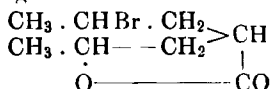


aus letzterem aber



I. Diallylessigsäure.

Da Hjelt und Fittig¹⁾ schon im Jahre 1882 nachgewiesen haben, dass aus freier Diallylessigsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff anstatt der wohl zunächst gebildeten $\gamma'\gamma'$ -Dibromdipropyl-essigsäure ein bromhaltiges Lacton



entsteht, so wurde als Ausgangsmaterial der Diallylessigsäureäthylester gewählt, oder vielmehr zunächst die Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff bei gleichzeitiger Veresterung der Säure vorgenommen.

In ein mit Eis gekühltes Gemisch von Diallylessigsäure mit dem dreifachen Gewichte absolutem Aethylalkohol wurde Bromwasserstoff

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 73.