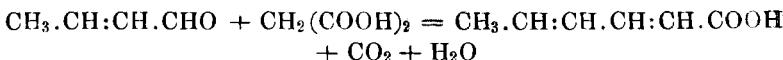


## 176. O. Doeblner: Ueber die der Sorbinsäure homologen, ungesättigten Säuren mit zwei Doppelbindungen.

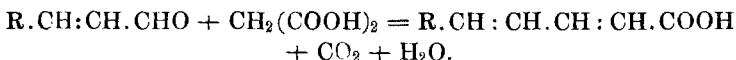
[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

Die im Jahre 1859 von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> aus dem Saft der Vogelbeeren isolirte Sorbinsäure,  $\text{CH}_3\text{CH:CH:CH:CH:COOH}$ , war seither der einfachste Vertreter der einbasischen, aliphatischen Säuren mit zwei Doppelbindungen. Die vor Kurzem<sup>2)</sup> von mir ausgeführte Synthese der Sorbinsäure aus Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin:



hat nicht nur eine genauere Untersuchung<sup>3)</sup> dieser vorher schwer zugänglichen Säure ermöglicht, sondern auch den Weg für die Synthese des bisher unbekannten Anfangsgliedes dieser Reihe von Säuren, der  $\beta$ -Vinylacrylsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH:CH:CH:COOH}$ , und der kohlenstoffreicheren Glieder der Sorbinsäurereihe vorgezeichnet. In der That gelingt es, aus den ungesättigten Aldehyden der Acroleinreihe durch Wechselwirkung mit Malonsäure und Pyridin, wenn auch, namentlich bei den kohlenstoffreicherden Aldehyden, zum Theil mit weit geringerer Ausbeute, die Säuren der Sorbinsäurereihe synthetisch darzustellen, nach dem allgemeinen Schema:



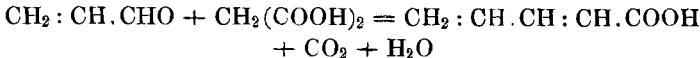
Im Nachfolgenden wird zunächst die aus Acrolein und Malonsäure entstehende  $\beta$ -Vinylacrylsäure, und sodann die aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein hergestellte, in Gemeinschaft mit Hrn. Weissenborn untersuchte  $\gamma, \varepsilon$ -Dimethylsorbinsäure,



beschrieben.

I.  $\beta$ -Vinylacrylsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH:CH:CH:COOH}$ .

Die Synthese dieses Anfangsgliedes der Sorbinsäurereihe aus Acrolein nach der Gleichung:



macht wegen der grossen Flüchtigkeit des Acroleins besondere Versuchsbedingungen nöthig. Es wurde an die Darstellung des Acro-

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 137 [1859].<sup>2)</sup> Doeblner, diese Berichte 33, 2140 [1900].<sup>3)</sup> Doeblner und Wolff, diese Berichte 34, 2221 [1901].

leins unmittelbar die Verarbeitung desselben zu Vinylacrylsäure angeschlossen.

### Die Darstellung des Acroleins

erfolgte in Retorten von mindestens 3 Liter Inhalt. Der abwärts gerichtete Hals derselben mündete in eine geräumige Vorlage mit seitlichem Ansatz, welcher mit einem langen, aufrechten Kühler verbunden war, der mit einem gut wirkenden Abzug communicirte. Jede Retorte wurde mit 200 g reinsten Glycerins und 400 g Kaliumbisulfat, die Vorlage mit 200 g Aether beschickt und in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt. Die Retorten wurden nun auf Gasofen 4 Stdn. erhitzt. Das Acrolein destillirt mit Schwefel-dioxyd und Wasserdämpfen in die mit Aether beschickten Vorlagen über. Die wässrige Schicht des Destillats wird von der ätherischen Schicht im Scheidetrichter getrennt und noch einige Male mit abgewogenen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Acroleins aus je einer Retorte wurde 24 Stdn. mit Chlorcalcium getrocknet, dann gewogen. Das Gewicht der ätherischen Lösung, nach Abzug der verwendeten Menge Aether, ergiebt mit hinreichender Genauigkeit die Menge des gebildeten Acroleins. Aus je 200 g Glycerin (dem Inhalt der einzelnen Retorten) wurden etwa 50 g Acrolein gewonnen.

### Darstellung der $\beta$ -Vinylacrylsäure.

Die in vorstehend beschriebener Weise gewonnene ätherische Lösung von 50 g Acrolein wurde in einen geräumigen, mit langem Rückflusskühler versehenen und mit Eiswasser gekühlten Kolben gegeben, welcher vorher mit einer Mischung von 250 g Malonsäure und 200 g Pyridin beschickt war. Der Kolben wurde 3 Stdn. unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Es findet hierbei unter Bindung des Acroleins, aber ohne Abspaltung von Kohlensäure, die Bildung eines Zwischenproducts, einer weissen, breiigen Masse, statt. Dieselbe ist höchst wahrscheinlich das Pyridinsalz des Condensationsproductes des Acroleins mit der Malonsäure, vielleicht der  $\beta$ -Oxy-allylmalonsäure,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ . — Dasselbe wurde nicht isolirt, sondern sofort weiter verarbeitet, indem der Aether aus dem Kolben am abwärts gerichteten Kühler abdestillirt wurde, wobei kaum merkliche Mengen Acrolein mit übergehen. Nach Entfernung des Aethers wurde der Kolbeninhalt nun wieder am aufsteigenden Kühler etwa 4 Stdn. im Wasserbade erhitzt, wobei unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure die Bildung der  $\beta$ -Vinylacrylsäure erfolgt.

Das Reactionsproduct, eine gelbliche, sirupöse Flüssigkeit, wird, nachdem es erkalte ist, in verdünnte, mit Eis versetzte, überschüssige Schwefelsäure unter Umrühren, behufs Bindung des Pyridins, einge-

tragen. Die Flüssigkeit wird hierauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher die gebildete Vinylacrylsäure aufnimmt. Der Aether wird grösstenteils abdestillirt, den Rest verjagt man durch einen übergeleiteten Luftstrom, wobei die Vinylacrylsäure in centimeterlangen Nadeln auskristallisiert. Dieselben werden abgesaugt, aus der syrupösen Mutterlauge wird durch Aether eine weitere Menge der kristallisierten Säure abgeschieden. Die Menge der aus 50 g Acrolein gewonnenen kristallinischen Säure betrug im rohen Zustande 26 g. Die letzte Mutterlauge verwandelt sich bei mehrwöchentlichem Stehen in eine amorphe, gummiartige Masse.

#### Eigenschaften der $\beta$ -Vinylacrylsäure.

Die  $\beta$ -Vinylacrylsäure kristallisiert aus Aether in langen, farblosen Prismen, aus Petroläther in feineren, prismatischen Nadeln, die das Licht mit stahlblauer Farbe reflectiren. Beim raschen Verdunsten des Petroläthers scheiden sich neben den Prismen auch kurze Rhomboeder aus. Die Säure ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, schwieriger in Petroläther. Bei  $80^\circ$  schmilzt sie zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit; beim Erhitzen auf  $100-115^\circ$  wird sie allmählich syrupös und entwickelt dann plötzlich unter Zersetzung ein stechend riechendes, die Augen affigirendes Gas (wahrscheinlich Acrolein). Bei weiterem Erhitzen liefert sie, neben brennbarem Gas (Methan), höher siedende, flüssige Kohlenwasserstoffe, welche Gegenstand einer besonderen Untersuchung sind. Die Vinylacrylsäure verhält sich demnach in der Wärme wesentlich anders als die Sorbinsäure, welche ohne Zersetzung destilliert.

Die Vinylacrylsäure ist ausserordentlich hygroskopisch; dieselbe zieht, wenn sie im Exsiccator sorgfältig getrocknet ist, alsbald wieder Wasser an; die Analyse lieferte daher stets einen um einige Procente zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

Die Titration der Säure gab folgende Werthe:

0.4024 g der lufttrocknen Säure verbrauchten zur Neutralisation 53.5 ccm Ammoniaklösung vom Factor 0.078225 im ccm, also 4.185 ccm Normal-Ammoniaklösung.

$C_5H_6O_2$ . Aequiv.-Gew. Ber. 98. Gef. 96.

#### Salze der $\beta$ -Vinylacrylsäure.

Die Alkalosalze sind äusserst leicht in Wasser löslich und sehr hygroskopisch.

Das Silbersalz,  $C_5H_6O_2Ag$ , fällt als weisser Niederschlag aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes bei Zusatz von Silbernitrat aus. Es bildet kleine, luftbeständige Nadeln.

0.1390 g Sbst. (lufttrocken): 0.0731 g Ag. — 0.2109 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.1110 g Ag. — 0.1416 g (lufttrocken) brauchten 7.2 ccm Rhodanammoniumlösung vom Factor 0.0595 g im ccm = 0.69048  $\frac{1}{10}$  Normal-cm = 0.0745718 g Ag.

$C_5H_5O_2Ag$ . Ber. Ag 52.68. Gef. Ag 52.58, 52.63, 52.66.

**Calciumsalz**,  $(C_5H_5O_2)_2Ca$ . Zur Darstellung dieses Salzes kocht man die Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und filtrirt heiß. Aus der erkalteten Lösung wird das Salz entweder durch Ausfällen mittels Alkohol oder durch völliges Verdampfen des Wassers als krystallinisches, weisses Pulver gewonnen. Dasselbe enthält kein Krystallwasser.

0.1543 g Sbst. (bei 130°): 0.0875 g CaO, bzw. 0.0887 g  $CaSO_4$ .

$(C_5H_5O_2)_2Ca$ . Ber. Ca 17.09. Gef. Ca 17.35, 17.42.

Das **Baryumsalz** wird wie das Calciumsalz dargestellt, ist undeutlich krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Es enthält Krystallwasser, welches bei 130° noch nicht völlig entweicht.

Das **Zinksalz**,  $(C_5H_5O_2)_2Zn$ , durch Kochen der Säure mit Zinkcarbonat dargestellt, ist leicht löslich in kaltem Wasser, undeutlich krystallinisch.

0.1553 g Sbst.: 0.0466 g  $ZnO$ . — 0.1622 g Sbst.: 0.0484 g  $ZnO$ .

$(C_5H_5O_2)_2Zn$ . Ber. Zn 23.46. Gef. Zn 24.06, 23.93.

Das **Bleisalz** ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, durch Zusatz von Bleiacetat zu der Lösung des vinylacrylsauren Calciums entstehend.

Einen Aethylester der Vinylacrylsäure darzustellen, gelang nicht wegen der leichten Zersetlichkeit der Säure in der Wärme und unter dem Einfluss von Mineralsäuren.

**Tetrabromid der  $\beta$ -Vinylacrylsäure ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom-**

$CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$

*n*-valeriansäure),  $Br \cdot Br \cdot Br \cdot Br$ .

Für die Structur der Vinylacrylsäure beweisend ist ihre Fähigkeit, vier Bromatome zu addiren. Zur Darstellung des Tetrabromids werden 10 g Säure in etwa der zehnfachen Menge reinen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die für vier Atome Brom berechnete Menge — 33 g Brom — allmählich zugegeben. Man lässt dann die Lösung 12 Stunden im verschlossenen Gefäss stehen. Während dieser Zeit scheidet sich eine reichliche Menge des Tetrabromids in derben Krystallen aus. Den anderen Theil erhält man durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels. Das Tetrabromid krystallisiert aus Benzol in farblosen Rhomboëdern, die zahlreich über einander gelagert sind und bei 160° schmelzen. Es ist leicht löslich in

Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, in heissem Benzol und heissem Petroläther, sowie in heissem Wasser; in der Kälte ist es in den drei letztgenannten Lösungsmitteln wenig löslich. Die Ausbeute betrug 25 g Tetrabromid aus 10 g Vinylacrylsäure, außerdem bilden sich noch in erheblicher Menge ölige Producte. Das Calcium- und Baryum-Salz der gebromten Säure sind leicht löslich in Wasser; Ammoniak spaltet schon in der Kälte Brom ab, ebenso die fixen Alkalien.

0.3512 g Sbst. (lufttrocken): 0.1846 g  $\text{CO}_2$ , 0.0546 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1990 g Sbst. (lufttrocken, nach Carius): 0.3552 g  $\text{AgBr}$  = 0.1511 g Br.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4$ . Ber. C 14.35, H 1.43, Br 76.55.

Gef. » 14.33, » 1.72, » 75.94.

#### Reduction der $\beta$ -Vinylacrylsäure durch Natriumamalgam.

Allylessigsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ .

Durch Reduction der Vinylacrylsäure mit Natriumamalgam und Wasser werden nur zwei Wasserstoffatome addirt; selbst unter den verschiedensten Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff, d. h. die Ueberführung in Normal-Valeriansäure, zu bewirken.

Nach den bei der Reduction der Sorbinsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ , zu Dihydrosorbinsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ , von Fittig<sup>1)</sup> gewonnenen Erfahrungen, sowie nach neueren Beobachtungen von v. Baeyer, sowie J. Thiele, durch welche im weiteren Umfange die Gesetzmässigkeiten der Verschiebungen von Doppelbindungen ermittelt worden sind, hätte man wohl als Product der Reduction der  $\beta$ -Vinylacrylsäure die Aethylidenpropionsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ , (Sdp. 194°) erwarten können. Auch konnte die Propylidenessigsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH COOH}$ , (Sdp. 195—196°) entstehen. Indess zeigte das Reductionsproduct der Vinylacrylsäure alle Eigenschaften der Allylessigsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Die Reduction der  $\beta$ -Vinylacrylsäure wurde in folgender Weise ausgeführt:

5 g der Säure wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und portionsweise mit insgesamt 400—500 g 3-prozentigen Natriumamalgams versetzt, sodanu etwa 30 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur mineral-sauren Reaction versetzt und das Reductionsproduct mit Wasserdampf überdestillirt, das saure Destillat mit Kalilauge neutralisiert und bis auf einige Cubikzentimeter im Wasserbade eingedampft. Die filtrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorecalcium getrocknet. Nach

<sup>1)</sup> Fittig, diese Berichte 24, 86 [1891].

dem Verjagen des Aethers ging die Säure nahezu vollständig bei 188° (Quecksilbersäule im Dampf) über als leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit.

Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

0.1271 g Sbst.: 0.0662 g Ag.

$C_5H_7O_2Ag$ . Ber. Ag 52.17. Gef. Ag 52.08.

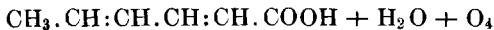
Der Siedepunkt sowohl wie der an Valeriansäure erinnernde Geruch, überdies das Vermögen, Brom zu addiren und von Permanaganat leicht oxydirt zu werden, erweist das Reductionsproduct der Vinylacrylsäure als identisch mit Allylessigsäure (Vinylpropionsäure),



Letztere wurde aus Allylessigester von Zeidler<sup>1)</sup>, aus Allylmalonsäureester von Conrad und Bischoff<sup>2)</sup> dargestellt. Die Angaben über deren Siedepunkt schwanken etwas (nach Zeidler 182°, nach Conrad und Bischoff 182—186°, nach den neueren Angaben von Messerschmidt<sup>3)</sup> 187—189° [Quecksilbersäule im Dampf]; diese letztere Angabe stimmt mit meinen Beobachtungen überein, ebenso die Angabe, dass die Allylessigsäure durch Natriumamalgam und Wasser nicht verändert, dagegen durch Bromanlagerung in Dibromvaleriansäure übergeführt wird.

#### Oxydation der $\beta$ -Vinylacrylsäure zu Traubensäure.

Nach meinen früheren Mittheilungen<sup>4)</sup> wird die Sorbinsäure durch sehr verdünnte Permanganatlösung (1-proc.) bei 0° bis höchstens + 3° zu Traubensäure, neben Oxalsäure, oxydirt. Ganz analog erfolgt die Zerlegung der  $\beta$ -Vinylacrylsäure:



Sorbinsäure



Traubensäure



$\beta$ -Vinylacrylsäure



Traubensäure

8 g der Vinylacrylsäure wurden mit Kalilauge neutralisiert, mit Wasser auf 2 L verdünnt und die Flüssigkeit durch Eisstückchen auf + 2° abgekühlt. Hierzu wurde innerhalb einer halben Stunde eine ebenfalls auf + 2° abgekühlte Lösung von 37 g Kaliumpermanganat in

<sup>1)</sup> Zeidler, Ann. d. Chem. 187, 39 [1875].

<sup>2)</sup> Conrad u. Bischoff, Ann. d. Chem. 204, 170 [1880].

<sup>3)</sup> Messerschmidt, Ann. d. Chem. 208, 93 [1881].

<sup>4)</sup> Doebner, diese Berichte 23, 2376 [1890].

2 L Wasser portionsweise zugesetzt und die Flüssigkeit 3 Stunden stehen gelassen. Nachdem die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde das Mangansuperoxyd abfiltrirt und das Filtrat auf 1/4 L eingedampft, sodann mit Salzsäure bis zur schwach mineralsauren Reaction versetzt, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit Chlorcalcium versetzt. Die Calciumsalze der Traubensäure und der Oxalsäure scheiden sich aus. Nach 24 Stunden werden dieselben abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak, sodann mit Essigsäure übersättigt und heiß filtrirt. Das Calciumoxalat bleibt auf dem Filter, während das traubensaure Calcium gelöst bleibt. Nach dem Erkalten scheidet sich aus der auf etwa 1/4 L eingedampften Flüssigkeit das traubensaure Calcium in Krystallen aus. Letztere werden durch nochmaliges Lösen in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Ammoniak zu der heißen Lösung in Form langer, nadelförmiger Prismen abgeschieden.

0.1504 g Sbst. (bei 160° getr.): 0.0413 g H<sub>2</sub>O, 0.0326 g CaO.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Ber. Ca 15.38, H<sub>2</sub>O 27.69.

Gef. » 15.47, » 27.46.

#### Polymerisation der Vinylacrylsäure.

Die Vinylacrylsäure verändert sich beim Aufbewahren verhältnismässig rasch, sowohl im luftleeren Raum wie auch an der Luft. Sie verliert allmäthlich ihren krystallinischen Habitus und geht in eine amorphe, zähe, klebrige Substanz über. Dieselbe ist in keinem organischen Lösungsmittel, ausser in Eisessig, löslich; auch in Letzterem löst sie sich nur schwierig in der Siedehitze. In Natronlauge löst sie sich beim Kochen, von Natriumcarbonat wird sie schwer angegriffen. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren wieder amorph, harzartig ausgeschieden. An der Luft trocknet sie zu zähen Krusten ein, die sich beim Erhitzen auf etwa 140° bräunen, dann allmäthlich zusammensintern und bei 300° noch nicht schmelzen. Erst weit über 300° tritt völlige Zersetzung ein. Aus einer Mischung dieses Condensationsproductes mit Vinylacrylsäure lässt sich Letztere durch Aether ausziehen.

Einige Analysen deuten an, dass hier eine polymere Modification der Vinylacrylsäure vorliegt. Weit leichter findet eine Polymerisation der Vinylacrylsäure bei höherer Temperatur statt, wenn sie einige Stunden im geschlossenen Rohr auf etwa 130° erhitzt wird. Beim 5-stündigen Erhitzen auf die genannte Temperatur hatte sich die krystallinische, bei 80° schmelzende Vinylacrylsäure in eine polymere, amorphe Säure von ganz anderen Eigenschaften umgewandelt. Dieselbe löst sich sowohl in kohlensäuren wie ätzenden Alkalien im pulvrisirten Zustande auf. Erst bei 300° zersetzt sie sich.

Die Titration ergab das Äquivalentgewicht ( $C_5H_6O_2$ ).\*

0.1380 g Sbst.: 14.2 ccm  $1/10\text{-}n$ .-Kalilaage.

Ber. Äquiv.-Gew. 98. Gef. Äquiv.-Gew. 97.

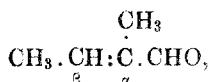
Hrn. Dr. S. Gärtner bin ich für seine, bei vorstehenden Untersuchungen mir geleistete, vortreffliche Unterstützung zu verbindlichstem Danke verpflichtet.



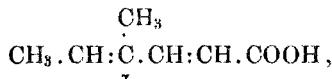
II.  $\gamma, \varepsilon$ -Dimethylsorbinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \quad | \\ \gamma \quad \gamma \end{array}$ .

Von O. Doeblner und A. Weissenborn.

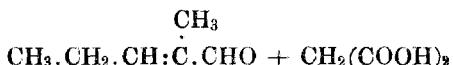
Nachdem die beiden Anfangsglieder der Sorbinsäurereihe durch Einwirkung von Malonsäure auf Aldehyde der Acroleinreihe synthetisch gewonnen worden waren — die Vinylacrylsäure aus Acrolein, die Sorbinsäure aus Crotonaldehyd —, liess sich aus Tiglinaldehyd ( $\alpha, \beta$ -Dimethylacrolein),



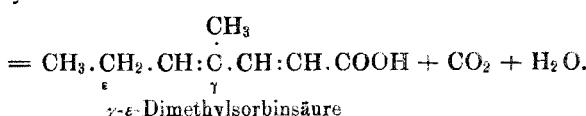
und Malonsäure die Bildung der  $\gamma$ -Methylsorbinsäure,



erwarten. Diese Säure entsteht in der That auf dem angedeuteten Wege, indess nur in sehr geringer Ausbeute. Da der Tiglinaldehyd durch Condensation je eines Moleküls Acetaldehyd und Propionaldehyd dargestellt wird und die gleichzeitige Bildung von Crotonaldehyd schwer zu vermeiden ist, so ist der mittels Malonsäure aus Tiglinaldehyd hergestellten  $\gamma$ -Methylsorbinsäure stets eine nicht unerhebliche Menge Sorbinsäure — aus Crotonaldehyd und Malonsäure entstanden — beigemischt, und das Gemisch ist wegen der naheliegenden Schmelzpunkte und der sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren schwer zu trennen. Weit besser als die  $\gamma$ -Methylsorbinsäure, deren Darstellung vorbehalten bleibt, lässt sich aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein und Malonsäure die  $\gamma, \varepsilon$ -Dimethylsorbinsäure darstellen:



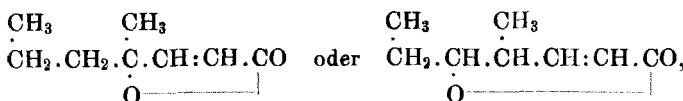
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein



Die Darstellung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacroleins, welches von Lieben und Zeisel<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Natriumacetatlösung dargestellt wurde, wurde nach folgendem modifizirtem Verfahren ausgeführt: Zu 100 ccm Propionaldehyd, welcher auf 0° abgekühlt war, wurden 25 ccm 10-prozentige Kalilauge allmählich zugegeben und die Flüssigkeit einige Male umgeschüttelt, wobei starke Erwärmung und Aufkochen eintrat. Nach etwa 10 Minuten wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, das Gemisch von unverändertem Propionaldehyd und gebildetem Methyläthylacrolein mit Wasserdampf übergetrieben, das überdestillirte Oel von der wässrigen, mit Kochsalz versetzten Schicht getrennt, über Chlortalcium getrocknet und im Kohlensäurestrom fractionirt. Aus 450 g Propionaldehyd wurden 240 g reines, zwischen 130° und 140° siedendes Methyläthylacrolein erhalten.

**Einwirkung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylacroleins auf  
Malonsäure und Pyridin.**

30 g Methyläthylacrolein, 90 g Malonsäure und 50 g Pyridin wurden 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, das Product zur Bindung des Pyridins in mit Eis gekühlte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gegossen und mehrfach ausgeäthert. Die Isolirung der Dimethylsorbinsäure gestaltet sich complicirter als diejenige der gut krystallisirenden Sorbinsäure, da die Erstere flüssig ist und neben derselben stets das zugehörige  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton,



entsteht, welches von der Säure getrennt werden muss; außerdem treten noch unverändertes Methyläthylacrolein und Essigsäure — durch Zersetzung von Malonsäure entstanden — und vermutlich auch in geringer Menge  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrylsäure auf, welche sich durch partielle Oxydation des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylacroleins bildet.

Die Trennung dieser in dem Aetherauszug enthaltenen Substanzen wurde folgendermaassen ausgeführt:

Der ätherische Auszug wurde mit Ammoniak geschüttelt:

1. Die ammoniakalische Lösung enthält Essigsäure und Dimethylsorbinsäure. Dieselben werden durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, durch Aether aufgenommen, durch Fractionirung getrennt. Nachdem die Essigsäure übergetrieben ist, geht zwischen 160° und 170° (bei 20 mm Druck) die Dimethylsorbinsäure über.

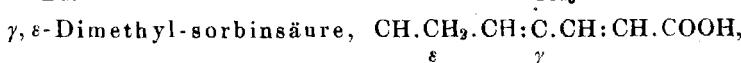
2. In der von der ammoniakalischen Lösung getrennten ätherischen Lösung des Reactionsproducts sind gelöst: unverändertes Methyläthyl-

<sup>1)</sup> Lieben u. Zeisel, Wiener Monatshefte 4, 16.

acrolein und das Dimethylsorbinsäurelacton. Die Lösung wird mit Natronlauge ausgeschüttelt; das Methyläthylacrolein bleibt im Aether gelöst; diese Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und im Kohlensäurestrom das Methyläthylacrolein überdestillirt.

Zur Gewinnung des Lactons wird die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, ausgeäthert und der Aetherrückstand im Vacuum fractionirt. Zwischen 140° und 160° (bei 20 mm Druck) geht das Lacton über, welches von Spuren der Methyläthylacrylsäure durch Schütteln mit Ammoniak getrennt und dann durch nochmaliges Fractioniren rein erhalten wird.

Die



ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von goldgelber Farbe, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Auch unter 0° zeigt sie keine Neigung zu erstarrn. Unter gewöhnlichem Luftdruck ist sie nicht ohne Zersetzung destillirbar; im luftverdünnten Raum destillirt sie unter 20 mm Druck bei 165° unter geringer Zersetzung.

Die Säure verbrennt selbst im Sauerstoffstrom sehr schwer vollständig, daher wurde ihr leichter verbrennliches Silbersalz analysirt.

Das Silbersalz,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COOAg}$ , wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag gefällt, der in Wasser, selbst in siedendem, sehr wenig löslich ist.

0.2246 g Sbst.: 0.0980 g Ag. — 0.2712 g Sbst.: 0.1182 g Ag. — 0.1005 g Sbst.: 0.0436 g Ag. — 0.0975 g Sbst.: 0.1380 g  $\text{CO}_2$ , 0.0434 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$ . Ber. C 38.87, H 4.45, Ag 43.72.  
Gef. » 38.60, » 4.94, » 43.63, 43.58, 43.38.

#### Titration der Säure:

I. 0.2052 g der Säure, in absolutem Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator) 14.3 ccm  $1/10\text{-n.}$  Natronlauge.

II. 0.3294 g der Säure verbrauchten 23.9 ccm  $1/10\text{-n.}$  Natronlauge.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$ . Mol.-Gew.: Ber. 140. Gef. 143, 138. Im Mittel 140.5.

Das Kupfersalz,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Cu}$ , wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Kupfersulfat als hellgrüner, flockiger Niederschlag gefällt.

0.1938 g Sbst.: 0.0452 g  $\text{CuO}$ .

Ber. Cu 18.47. Gef. Cu 18.59.

Das Magnesiumsalz,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Mg}$ , wird durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit überschüssigem Magnesiumcarbonat und Eindampfen der heiß filtrirten Lösung im Wasserbad bis zur Trockne als gelblich-weiße, krystallinische Masse gewonnen.

0.1516 g Sbst.: 0.0202 g MgO. — 0.1955 g Sbst.: 0.0257 g MgO.

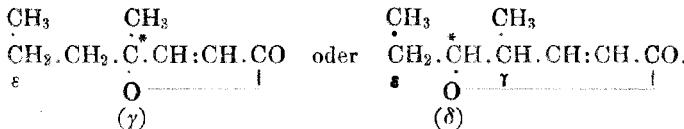
Ber. Mg 7.94. Gef. Mg 7.99, 7.88.

**Aluminiumsalz**,  $(C_7H_{11}.COO)_2Al.OH$ . Aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure fällt eine Lösung von Aluminiumsulfat einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, die einem basischen Salz von obiger Zusammensetzung entsprechenden Werthe gab:

0.1802 g Sbst.: 0.0274 g  $Al_2O_3$ .

Ber. Al 8.38. Gef. Al 8.05.

**Lacton der  $\gamma, \epsilon$ -Dimethyl- $\gamma$ - oder  $\delta$ -Oxyhydrosorbinsäure**,



Das als Nebenproduct der  $\gamma, \epsilon$ -Dimethylsorbinsäure bei Darstellung derselben gewonnene Lacton wurde, wie oben erwähnt, nach Ausziehen jener Säure mittels Ammoniak der ätherischen Lösung durch Natronlauge entzogen und aus dieser alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und aus der getrockneten, ätherischen Lösung durch Fractioniren gewonnen. Es destillirt unter 20 mm Druck zwischen  $145^{\circ}$  und  $150^{\circ}$ . Das Lacton bildet eine gelbe, ölige Flüssigkeit, etwas dünnflüssiger als die  $\gamma, \epsilon$ -Dimethylsorbinsäure. In Ammoniak ist das Lacton kaum löslich, dagegen vollständig in Natronlauge. Setzt man zu der alkalischen Lösung nach Neutralisiren derselben mittels Salpetersäure Silbernitratlösung, so scheidet sich ein weisses, käsiges Silbersalz aus, welches sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst.

**Silbersalz**:

0.2046 g Sbst.: 0.0829 g Ag. — 0.1537 g Sbst.: 0.0623 g Ag. — 0.1952 g Sbst.: 0.0790 g Ag.

$C_8H_{13}O_3Ag$ . Ber. Ag 40.75. Gef. Ag 40.51, 40.53, 40.47.

Die Elementaranalysen des Lactons entsprechen der Formel  $C_8H_{12}O_2$ .

0.1323 g Sbst.: 0.3330 g  $CO_2$ , 0.1070 g  $H_2O$ . — 0.2030 g Sbst.: 0.5080 g  $CO_2$ , 0.1774 g  $H_2O$ . — 0.2241 g Sbst.: 0.5602 g  $CO_2$ , 0.1844 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}O_2$ . Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.64, 68.24, 68.17, » 8.98, 9.70, 9.14.

Das Molekulargewicht des Lactons wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt.

I. 0.1800 g Sbst.: 20.3946 g  $C_6H_6$ , 0.320° Gefrierpunktserniedrigung. —  
II. 0.2764 g Sbst.: 20.3946 g  $C_6H_6$ , 0.480° Gefrierpunktserniedrigung.

$C_8H_{12}O_2$ . Mol.-Gew.: Ber. 140. Gef. 137.8, 141.1.

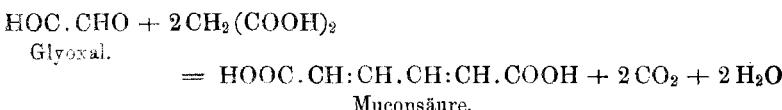
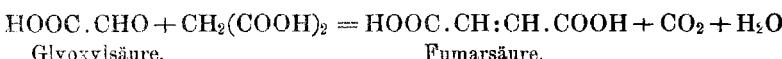
Das Lacton der  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ -Dimethyloxyhydrosorbinsäure enthält ebenso wie dasjenige der Oxydihydrosorbinsäure (Sorbinöl) ein in obiger Formel durch den Stern (\*) angedeutetes asymmetrisches Kohlenstoffatom. Während das aus dem Saft der Vogelbeeren isolirte Sorbinöl<sup>1)</sup> (Parasorbinsäure) ein Rechtsdrehungsvermögen von + 40.8° besitzt, ist das synthetisch dargestellte Dimethyloxyhydrosorbinsäure-lacton optisch inaktiv, aber sehr wahrscheinlich racemisch, spaltbar.

177. O. Doebner: **Synthese der Muconsäure aus Glyoxal und Malonsäure.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

Die durch Wechselwirkung von Glyoxylsäure, Malonsäure und Pyridin vor Kurzem bewirkte Synthese der Fumarsäure<sup>2)</sup> veranlasste den Versuch, statt der Glyoxylsäure das Glyoxal der analogen Reaction zu unterwerfen. Es konnte bei gleichem Verlauf die Bildung von Muconsäure erwartet werden:



Diese Annahme hat in der That ihre Bestätigung gefunden. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 30 g Glyoxal (1 Mol.), 162 g Malonsäure (3 Mol.) und 180 g Pyridin wurden 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die erkaltete, gelbbraune Lösung wurde in überschüssige, mit Eis gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braungelbe, pulverige Säure, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen Nadeln sich ausschied, welche bei 292° unter Zersetzung schmolzen. Dieselbe erwies sich durch die Analyse als identisch mit Muconsäure. Die bei 120° getrocknete Säure ergab:

<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte 27, 344 [1894].

<sup>2)</sup> Doebner, diese Berichte 34, 53 [1901].