Präparative Notizen zur Darstellung einiger aliphatischer ungesättigter Säuren und Ester

Von

Ernst Philippi

(Nach Versuchen von W. E. Galter und M. Zorzi)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1929)

Im nachstehenden möchte ich unsere Erfahrungen bei der Darstellung von Elaidinsäure, β-Dimethyl-acrylsäureester, Allylacetessigester, Allylessigester, Vinylessigester, Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure kurz mitteilen. Die Erfahrung hat uns nämlich gelehrt, daß es oft schwer ist, aus den Literaturangaben die beste und ergiebigste Darstellungsweise herauszufinden und daß es zu diesem Zwecke oft einer mühsamen und zeitraubenden Erprobung verschiedener Verfahren bedarf.

Elaidinsäure und ihr Äthylester: Für die Darstellung aus Ölsäure bewährte sich am besten die Methode von Farnsteiner (Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 2, 1 [1898], C. 1899, I. 545), nämlich Einleiten von Stickoxyd in Ölsäure. Es empfiehlt sich, dabei ein Lösungsmittel, z. B. Äther anzuwenden. Ausbeute 45% der Theorie. Den K. P. des Äthylesters fanden wir bei 208—210° (13—14 *mm*), während Boesekem und Belinfanto 213° (14 *mm*) angeben. (Rec. trav. chim. *45*, 914 [1927].)

2-Methyl-buten-(2)-säure(4). (β-β-Dimethylacrylsäure-äthylester) Als beste Darstellungsmethode dieses Esters wurde der Weg über den α-Bromisovaleriansäureäthylester nach Schleicher (A. *267*, 120 [1891]) und darauffolgende Bromwasserstoffabspaltung mittels Diäthylanilins nach Weinig (A. *280*, 253 [1894]) befunden. Was den K. P. des α-Bromisovaleriansäureäthylesters anlangt, so gibt Cahours (A. Supl. Bd. 2, 78) 190—194° an, Schleicher aber 186°. Wir konnten den K. P. 186° bestätigen, fanden aber, daß er allmählich, wohl infolge von Zersetzungserscheinungen, bis 193° anstieg. Besser arbeitet man unter vermindertem Druck, wobei ein K. P. (30 *mm*) 106—108° gefunden wurde. Ausbeute zirka 50% der Theorie. Die Bromwasserstoffabspaltung nach Weinig geht glatt mit mindestens 75% Ausbeute. K. P. des β-β-Dimethylacrylesters: bei 48 *mm* 72—73°, bei 38 *mm* 64°, 30 *mm* 61·5°.

Allylessigester: Der Weg führt über Allylalkohol, Allylbromid, Allylacetessigester und Spaltung dieses zum Allylessigester. Über die einzelnen Phasen dieser Reaktion sei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

folgendes bemerkt: Allylalkohol: Das vom Coffey und Ward (Soc. *119*, 1303 [1921]) angegebene Verfahren ist dem alten Verfahren von Tollens weitaus überlegen. Wir konnten es in jeder Hinsicht vollauf bestätigen. Allylbromid: Hie für kommt das Verfahren von Tollens (A. *156*, 152 [1870]) in Betracht. Die Ausbeute ist sogar etwas besser, wie Tollens angibt, sie beträgt nämlich etwa 80%. Wichtiger als die Darstellung dieser beiden käuflichen Produkte sind die beiden letzten Phasen. Allylacetessigsaures Äthyl läßt sich glatt nach Brühl in fast theoretischer Ausbeute gewinnen (J. pr. *50*, 132 [1894], K. P. [26—33 *mm*] 118—121°). Allylessigester: Die Säurespaltung nach Fittig und Messerschmidt (A. *208*, 92 [1881]) und nach Henry (C. 1898, II, 663) gaben uns keine befriedigenden Resultate. Besser bewährte sich die Methode von Zeidler (A. *187*, 39 [1877]), für die wir noch einige kleine Abänderungen vorschlagen: zu 43 *g* Allylacetessigester (3·5 Mol) werden 4·5 *g* im Wasserstoffstrome getrocknetes, fein pulverisiertes Natriumäthylat (1 Mol) in mehreren Portionen zugegeben und gut vermischt, wobei schon Erwärmung eintritt und dann im Ölbad durch 30 Stunden bei 145—150° gehalten. Dann wird im Vakuum das Rohprodukt (ca. 25 *g*) von dem braunen, festen Rückstand abdestilliert, wobei bei 15 *mm* bis 50° gegangen werden soll. Entgegen der Angabe Zeidlers entstehen nämlich doch beträchtliche Mengen von Produkten, die höher sieden als der Allylessigester (K. P. [14 *mm*] 44—45°, K. P. gew. Druck 142—144°), und wesentlich tiefere C- und H-Werte, aber höhere Äthoxylwerte liefern als dieser. Es empfiehlt sich daher bei der Destillation das Rohprodukt in zwei Fraktionen aufzufangen. Die erste (etwa 15 *g*) geht zwischen 80—135° über und besteht aus Essigester und Allylaceton (K. P. [60 *mm*] 60—65°), die zweite Fraktion (etwa 10 *g*) ist schon fast reiner Allylessigester, der bei der nochmaligen Rektifikation im Vakuum vollkommen befriedigende Analysenresultate liefert. Die Aufarbeitung des Vorlaufes lohnt sich nur bei größeren Quantitäten.

Vinylessigsäure: Von den beiden in der Literatur angegebenen Darstellungsverfahren, Houben (B. *36*, 2897 [1903]) und Bruylants (Bull. soc. Chim. de Belg. *33*, 331), möchten wir letzterem den Vorzug geben, obwohl wir auch die Ausbeute Bruylants nie ganz erreichten. Für die Darstellung des 1, 4-Butennitrils bedienten wir uns der Angaben von P. Henry (C. 1923, I. 36), mit dem Unterschiede, daß wir an Stelle von Allyljodid oder Bromid (nach Bruylant) das billigere Allylchlorid anwandten.

Sorbinsäure: Darstellung nach Doebner (B. *33*, 2140 [1900]). Die Ausbeute, die Doebner mit etwa 50% des angewandten Crotonaldehyds angibt, d. i. 31% der Theorie, kann durch sorgfältige Reinigung der Ausgangsmaterialien leicht bis auf 63% der Theorie erhöht werden. F. P. 134°, wie Literaturangabe.

Hydrosorbinsäure: Für die Reduktion der Sorbinsäure mit Natriumamalgam sind die Angaben Rupes (A. *327*, 175 [1903]) empfehlenswert. Die Gewinnung der Hydrosorbinsäure aus der Reduktionsflüssigkeit erfolgt wohl am besten nach der alten Angabe Fittigs (A. *161*, 309 [1872]). Wichtig ist, daß die Reinigung der Hydrosorbinsäure rasch erfolgt, da rohe Säure zur Polymerisation neigt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Philippi Ernst

Artikel/Article: Präparative Notizen zur Darstellung einiger aliphatischer ungesättigter Säuren und Ester. 25-27