Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

15. Ueber die aus β -Dipropyläthylenmilchsäure sich
bildende β -Dipropylacrylsäure;

von

Alexius Albitzky.

A. Semljanitzin und Prof. A. Saytzeff¹⁾ haben die Angelicasäure (β -Dimethylacrylsäure) aus Oxyvaleriansäure (β -Dimethyläthylenmilchsäure) erhalten. In der Absicht die Homologen von der ersten Säure kennen zu lernen, unternahm ich, auf den Vorschlag und unter Leitung des Herrn Prof. A. Saytzeff, die Darstellung und Untersuchung der β -Dipropylacrylsäure. Zur Darstellung dieser Säure aus der entsprechenden Dipropyläthylenmilchsäure wurden von mir zwei Methoden benutzt. Nach dem einen Verfahren wurde die Ausscheidung eines Moleküls Wasser durch die Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, nach dem andern Verfahren durch die Einwirkung von Schwefelsäure bewirkt. —

Nach der ersten Methode leitete ich die Reaction folgendermassen ein: es wurde etwas mehr als 2 Moleküle Dreifach-Chlorphosphor in einen Kolben gebracht und die ätherische Lösung von 3 Mol. der Dipropyläthylenmilchsäure in kleinen Portionen unter Abkühlung hinzugefügt. Die Reaction war gleich zu Anfang energisch. Das Gemisch blieb 24 Stunden in Ruhe stehen und wurde nachher auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Entwicklung von Salzsäuregas aufgehört hat. Nach der Zersetzung des Produktes mit Wasser wurde die aufgelöste Säure mittelst Aether extrahirt.

Nach der zweiten Methode wurde die Säure durch Destilliren der Dipropyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure erhalten. Da durch Oxydation des Allyldipropylcarbinols

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 72.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 30.

210 Albitzky: Ueb. die aus β -Dipropyläthylenmilchsäure

mit übermangansaurem Kali sich die β -Dipropyläthylenmilchsäure im Gemisch mit fetten Säuren in Verbindung mit Kali bildet, so wurde die concentrirte Lösung der genannten Salze mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und auf einem Sandbade abdestillirt. Das erste saure Destillat enthielt hauptsächlich die fetten Säuren, das letzte Destillat die β -Dipropylacrylsäure, welche mit Aether ausgeschüttelt wurde.

β -Dipropylacrylsäure wurde zuerst mittelst ihres in Wasser fast unlöslichen Zinksalzes und darauf mittelst anderer gut krystallisirender Salze rein dargestellt. Die reine Säure ist eine harte, weisse, krystallinische Substanz. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, — schwieriger in Wasser. Aus Benzol krystallisirt die Säure in radial gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei 80° — 81° und erstarrt wieder bei 73° . Ihre unten beschriebenen Salze wurden durch Sättigen der Säure mit Carbonaten dargestellt.

Das Kalium- und Natriumsalz sind nicht krystallisirende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Syrupe.

Das Lithiumsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt aber nicht aus Wasser. Aus Alkohol scheidet es sich in kugeligen Aggregaten ab, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

- 1) 0,5180 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0930 Grm. Wasser.
- 2) 0,5145 „ „ „ „ „ „ 0,0975 „ „
- 3) 0,4250 „ des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1345 Grm. Li_2SO_4 .
- 4) 0,4170 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1395 Grm. Li_2SO_4 .

In Procenten:

Berechnet.				
	für $[(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}]$	für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Li}$		
H_2O	18,18	—		
Li	—	4,26		
Gefunden.				
	1.	2.	3.	4.
H_2O	17,94	18,92	—	—
Li	—	—	4,02	4,25

Das Calciumsalz ist in Wasser schwer löslich; es scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim Eindampfen in Krusten ab. Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Calciumsalzes in Wasser erhielt ich folgende Resultate:

1) 5,9765 Grm. bei $23,6^{\circ}$ gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,1915 Grm. wasserfreies Salz. Also 100 Theile Lösung enthalten bei $23,6^{\circ}$ — 3,2 Theile.

2) 9,7650 Grm. bei $20,8^{\circ}$ gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,3225 Grm. wasserfreies Salz. Also 100 Theile Lösung enthalten bei $20,8^{\circ}$ — 3,3 Theile.

Das Calciumsalz löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in radial gruppirten Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

- 1) 0,5030 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,024 Grm. Wasser.
- 2) 0,4790 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1825 Grm. CaSO_4 .

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.	für $[(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}]$	für $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ca}$
H_2O	4,77	—	4,89	—
Ca	—	11,20	—	11,42

Das Bariumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus der Lösung beim Stehen im Exsiccator in Gestalt einer Kruste ab. Das Salz löst sich in Alkohol leichter, als in Wasser. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches das Salz sogar beim Erwärmen auf 125° nicht abgiebt, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

- 1) 0,3550 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0075 Grm. Wasser.
- 2) 0,3620 „ „ „ „ „ 125° 0,0095 „ „
- 3) 0,3475 „ bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1760 Grm. BaSO_4 .
- 4) 0,3525 Grm. bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,1800 Grm. BaSO_4 .

In Procenten:

	Berechnet	
	für $[(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}]$	für $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ba}$
H_2O	3,87	—
Ba	—	30,64
		14*

	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	2,11	2,62	—	—
Ba	—	—	29,83	30,02

Das Zinksalz ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. — Das Kupfersalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus demselben in grünen dendritischen Aggregaten. — Das Bleisalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heiss gesättigter wässeriger Lösung krystallisirt das Salz in kleinen Aggregaten, welche unter dem Mikroskope aus nadelförmigen, bündelweise verwachsenen Krystallen (ähnlich den Drusen von Berg-Krystall) bestehen. In Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in Nadelbüscheln. Es enthielt $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, von welchem nur $\frac{1}{2}$ Mol. durch Trocknen bei 100° abgeschieden wird. Das übrige Wasser wird erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes entfernt, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

- 1) 0,1885 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0035 Grm. Wasser.
- 2) 0,3015 „ „ „ „ „ „ 0,0055 „ „
- 3) 0,1850 „ des. bei 100° getr. Salzes gaben 0,1015 Grm. Pb SO₄.
- 4) 0,2960 „ „ „ 100° „ „ „ 0,1605 „ „

In Procenten:

	Berechnet.			
	für [(C ₉ H ₁₅ O ₂) ₂ Pb + 2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O]		für [(C ₉ H ₁₅ O ₂) ₂ Pb + 2H ₂ O]	
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	1,60	—	—	—
Pb	—	—	37,43	—
	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4.
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	1,85	1,82	—	—
Pb	—	—	37,50	38,08

Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich.

Nach der Bildungsweise der Säure kann man, wie es mir scheint, ihre Constitution durch folgende Formel ausdrücken: