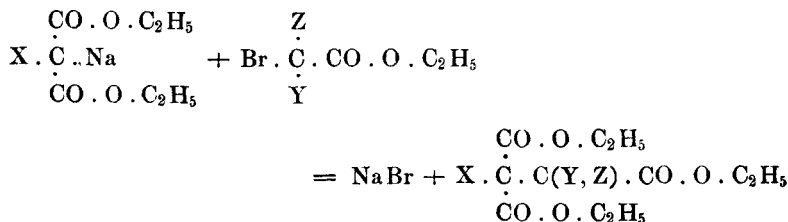


173. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 IV. Umsetzungen der Natrium-(Alkyl)-Malonsäureester mit
 α -Bromfettsäureestern.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Umsetzungen der α -Bromfettsäureäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und dessen Alkylsubstitutionsproducten sind schon vielfach, zuerst von mir und meinen Schülern, späterhin auch von anderen Forschern studirt worden. Die hierauf bezügliche umfangreiche Literatur ist inzwischen in Beilstein's Handbuch, III. Auflage, aufgenommen worden, so dass die Citirung der einzelnen Abhandlungen entbehrlich erscheint. Ich erlaube mir im Folgenden über den quantitativen Verlauf der folgenden Verkettungsreactionen zu berichten ¹⁾:



Von den hier beschriebenen 36 Combinationen sind 23 neu, 13 mussten, um Vergleichsmaterial zu erhalten, unter den unten angegebenen Bedingungen wiederholt werden.

Die Versuche wurden durchgeführt, indem jedesmal 46 g Natrium in absolutem Aethylalkohol gelöst wurden. Von der nach dem Erkalten auf 700 ccm verdünnten absolut alkoholischen Lösung wurden zu jeder Portion 70 ccm, entsprechend 4.6 g Natrium, mit den sub I—VIII ²⁾ aufgeführten Malonsäurediäthylestern versetzt:

I.	Malonsäurediäthylester,	32 g,	Sdp. 197—199 ⁰
II. Methyl	»	35 »	» 194—200 ⁰
III. Aethyl	»	38 »	» 205—215 ⁰
IV. Propyl	»	40.5 »	» 219—230 ⁰
V. Isopropyl	»	40.5 »	» 210—220 ⁰
VI. Isobutyl	»	43 »	» 222—232 ⁰
VII. Isoamyl	»	46 »	» 240—250 ⁰
VIII. Allyl	»	40 »	» 220—230 ⁰

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte 27, 1492.

²⁾ Diese römischen Zahlen stimmen mit denen der Tabelle überein.

Hierauf wurden zugegeben:

A ¹⁾ .	α -Brompropionsäureester,	37 g
B.	α - » butter	» 40 »
C.	α - » isobutter	» 40 »
D.	α - » isovalerian	» 44 »

Diese gebromten Ester waren von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen worden. Sie konnten direct verwendet werden, da der Bromgehalt den theoretisch berechneten Werthen sehr nahe kam:

Ber. für	A.	B.	C.	D.
Procente: Br	44.19,	41.07,	41.07,	38.27.
Gef. »	» 44.21,	40.85,	40.16,	38.07.

Bei der Destillation (b = 772 mm) gingen von je 50 g der Ester über:

	A.		B.		C.		D.
—155°	0 g	—175°	4 g	—155°	3 g	—185°	3 g
155—160°	31 »	175—180°	44 »	155—160°	16 »	185—189°	45 »
160—162°	17 »			160—165°	27 »		
	48 g		48 g		46 g		48 g

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, innerhalb welcher Siedegrenzen diese Ester in jenen Fällen, in welchen sie sich nicht an der Verkettung beteiligen, bei der Rectification der Umsetzungsproducte zu erwarten sind.

Die Ingredienziengemische wurden im Wasserbad an Rückflusskühlern bis zum Eintritt neutraler Reaction (Phenolphtalein) gekocht und zwar je 8 Portionen: die Combination desselben Bromesters mit den 8 Malonestern — in demselben Bade. Die Zeit, nach welcher neutrale Reaction eintrat, war sehr verschieden, überstieg jedoch bei dem Propion- und Normalbuttersäureester nicht zwei, bei Isobuttersäureester nicht vier Stunden, während Bromisovaleriansäureester im Durchschnitt achtstündiges Kochen verlangte.

Nach dem Abkühlen wurden die einzelnen Portionen mit 50 ccm absolutem Aether versetzt und vom ausgeschiedenen Bromnatrium, welchem organische Natriumsalze beigemischt waren, durch Filtriren getrennt, indem der Niederschlag mit 10 ccm Aether aufs Filter und mit weiteren 10 ccm Aether nachgewaschen wurde. Eine specielle Untersuchung der Niederschläge unterblieb, da dieselben zum Theil klebrig waren und ausserdem ein Theil der Salze in das Filtrat überging. Die Filtrate wurden sodann mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer solange am abwärts gerichteten Kühler erhitzt, bis bei einer Temperatur von 100—105° nichts mehr überging. Der erkaltete Rückstand wurde gewogen. Die Mengen sind in der Tabelle als »Rohöl« bezeichnet.

¹⁾ Diese Buchstaben stimmen mit denen der Tabelle überein.

Diagramm	I				II				III				IV			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
b = mm	752.5	769	750	766	753	767	758	766	765	769	758	766	761	770	750	771
105—255 ⁰	9.7	7.7	13.7	12.9	20.9	24.9	27.1	43.3	24.0	25.2	26.7	52.9	27.9	35.8	25.7	53.9
255—260 ⁰	1.0	0.9	0.7	0.4	0.5	1.3	1.6	0.3	1.1	0.7	1.6	0.5	2.5	1.8	1.8	0.8
260—265 ⁰	4.1	1.0	1.5	0.6	0.6	1.7	1.9	0.4	1.1	1.0	1.8	1.6	2.6	2.4	2.0	0.4
265—270 ⁰	13.6	2.9	1.7	2.4	5.4	2.4	2.0	0.5	2.5	1.5	1.5	0.1	2.0	1.6	2.0	0.4
270—275 ⁰	13.0	6.7	6.8	1.7	13.8	4.3	2.4	0.7	2.7	2.4	1.9	—	2.5	3.1	3.3	0.4
275—280 ⁰	2.8	23.5	16.1	7.3	6.6	11.1	6.5	1.1	7.3	3.6	2.7	0.1	4.8	2.1	2.4	0.4
280—285 ⁰	—	3.4	4.3	14.5	2.4	4.0	7.9	3.7	9.7	7.0	4.5	0.8	10.4	3.2	2.7	0.3
285—290 ⁰	—	—	—	1.5	—	1.2	1.4	—	1.5	7.3	9.4	2.0	5.3	4.4	4.2	0.5
290—295 ⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	—	2.4	—	1.2	2.7	7.0	1.6
295—300 ⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	—
300—305 ⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
305—310 ⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Summa	44.2	46.1	44.8	41.3	50.2	50.9	50.8	50.0	51.0	53.7	51.5	58.0	59.2	57.1	57.6	58.7
Rückstand I	2.0	3.2	4.0	1.8	1.0	4.0	5.6	5.0	1.5	2.5	5.2	3.0	1.7	5.0	5.9	3.9
Rückstand II	1.0	1.0	1.3	0.9	1.0	1.3	1.6	0.7	1.1	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.4	0.4
Verlust	3.2	7.5	9.5	22.3	9.4	2.4	8.6	14.8	17.2	12.7	7.3	16.8	8.8	22.3	4.1	15.6
Rohöl	50.4	57.8	59.6	66.3	61.6	58.6	66.6	70.5	60.8	69.9	64.8	78.8	70.7	85.4	69.0	76.6
Theorie	53.0	55.8	55.8	58.6	55.8	58.6	58.6	61.4	58.6	61.4	61.4	64.2	61.4	64.2	64.2	67.0

Die Rohöle wurden sodann an der Luft zweimal rectificirt, wobei das erste Mal die Fractionen innerhalb 10⁰, das zweite Mal innerhalb 5⁰ aufgefangen wurden. Die Grammengen der letzteren Fractionen lieferten das Zahlenmaterial für die zum Vergleich der Ausbeuten construirten Diagramme, von denen die charakteristischsten in der folgenden Abhandlung VI mitgetheilt werden sollten. Bei jeder Destillation blieb im Kolben ein Rückstand, der in der Tabelle mit I und II angegeben ist. Was in der Tabelle als »Verlust« angegeben ist, wurde berechnet aus der Differenz zwischen dem erhaltenen »Rohöl« und der Summa der Einzelfractionen plus den Rückständen I und II. Dass diese Verluste in einzelnen Fällen beträchtlich sind, ist nicht auf eine Zersetzung in gasförmige Producte bei der Destillation zurückzuführen, sondern darauf, dass die Rohöle durch das oben erwähnte Verfahren nicht vollständig von den bei der Umsetzung entstandenen Salzen getrennt werden konnten.

V				VI				VII				VIII			
A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
773	776	747	771	777.5	767	762	770	771	771	766	770	779	776	762	771
54.0	54.3	50.1	61.5	25.9	39.6	27.5	58.7	19.1	33.7	18.5	61.1	14.5	23.7	20.0	45.4
0.5	0.5	0.3	0.2	1.9	1.8	2.2	1.1	2.1	2.3	1.9	1.3	2.5	1.6	1.6	1.0
0.4	0.4	0.4	0.1	1.4	1.3	2.6	0.7	2.9	2.7	2.6	1.6	1.9	1.8	1.8	0.8
0.4	0.3	0.2	0.1	2.7	1.9	1.7	0.7	2.9	3.2	2.7	1.1	2.0	2.2	2.0	1.4
0.5	0.4	0.3	0.9	2.5	2.0	1.7	0.4	3.2	2.4	3.9	0.9	2.0	2.9	3.4	0.8
0.7	0.3	0.4	—	2.8	1.6	2.2	0.4	4.1	3.1	3.6	0.6	2.5	3.5	2.9	1.2
0.6	1.9	0.5	—	2.8	1.7	2.0	0.3	4.1	1.9	4.1	0.6	6.5	3.1	3.5	0.8
1.8	—	0.4	—	5.8	2.2	2.4	1.8	4.9	2.7	3.6	0.5	10.0	5.6	5.0	1.1
—	—	2.1	—	8.0	3.4	2.9	—	7.0	3.0	3.6	1.8	6.2	4.9	5.6	2.3
—	—	—	—	2.5	3.1	4.5	—	9.1	3.6	3.9	—	—	3.1	2.5	—
—	—	—	—	—	—	4.5	—	3.3	3.3	4.3	—	—	—	2.1	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.7	—	—	—	—	—
58.9	58.1	54.7	62.8	56.3	58.6	54.2	64.1	62.7	61.9	58.4	69.5	48.1	52.4	50.4	54.8
1.6	1.7	5.0	3.2	2.5	4.2	4.0	3.3	2.2	3.6	3.7	3.4	2.0	3.5	5.0	5.0
1.0	1.1	1.0	1.5	1.2	1.2	1.4	1.3	1.5	1.3	1.8	1.4	1.0	1.0	0.9	0.6
14.3	16.1	8.7	11.9	12.4	12.3	11.7	10.0	10.8	5.7	10.4	9.2	16.8	10.7	12.8	14.2
74.8	77.0	69.4	79.4	72.4	76.3	71.3	79.6	77.2	71.5	74.3	83.5	67.9	67.6	69.1	74.6
61.4	64.2	64.2	67.0	64.2	67.0	67.0	69.8	67.0	69.8	69.8	72.6	61.0	63.8	63.8	66.6

Da nach dem Abdestilliren des Aetheralkohols immer einige Zeit verstrich, ehe die Rohöle rectificirt werden konnten, schieden sich nachträglich noch Salzmengen aus, die zum Theil hygroskopisch waren; von ihnen musste beim Einfüllen der Rohöle in den Destillationskolben decantirt werden, um das Stossen während der Destillation zu vermeiden. Eine Gewichtsbestimmung dieser Salzmengen war nicht ausführbar, aber aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, dass die als »Verluste« eingeschriebenen Mengen der Hauptsache nach auf diese Salze zurückzuführen sind. Ein Blick auf die Tabelle bestätigt die Richtigkeit dieser Behauptung: Ueberall wo die Verlustmengen das zulässige Maass übersteigen, beträgt die Menge der Rohöle bedeutend mehr als die theoretisch berechnete. Als »Theorie« ist in der Tabelle das normale Verkettungsproduct plus dem verwendeten kleinen Ueberschuss an Bromester aufgeführt.

Die folgenden Analysenresultate sollen zeigen, wie nahe die Zusammensetzung der Hauptfractionen der höchstsiedenden Antheile den Werthen entspricht, welche für die erwarteten, bisher noch nicht oder nicht auf diesem Wege erzeugten Verkettungsproducte berechnet sind.

- III D. 2-Methylhexan-3.4-trimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
 $C_{16}H_{28}O_6$. C 60.27 statt 60.76; H 8.13 statt 8.86 pCt.
- IV A. 2-Methylhexansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 280—285°:
 $C_{15}H_{26}O_6$. C 58.20 statt 59.60; H 8.61 statt 8.41 pCt.
- IV B. Heptan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
 $C_{16}H_{28}O_6$. C 60.42 statt 60.76; H 8.84 statt 8.86 pCt.
- IV D. 2-Methylheptan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester,
 290—295°:
 $C_{17}H_{30}O_6$. C 61.33 statt 62.79; H 9.17 statt 9.30 pCt.
- V A. 2.4-Dimethylpentansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
 $C_{15}H_{26}O_6$. C 58.11 statt 59.60; H 8.18 statt 8.41 pCt.
- V B. 2-Methylhexan-3-dimethylsäure-4-methylsäuretriäthylester,
 280—285°:
 $C_{16}H_{28}O_6$. C 59.32 statt 60.76; H 8.03 statt 8.86 pCt.
- 2.5-Dimethylhexansäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:
 $C_{16}H_{28}O_6$. C 60.17 statt 60.76; H 8.54 statt 8.86 pCt.
- V D. Die Analyse der höchsten Fraction (C 59.76 statt 62.79; H 8.79 statt 9.30 pCt.) ergab so grosse Abweichungen, dass hier von einer Bildung des normalen Verkettungsproductes überhaupt nicht gesprochen werden kann.
- VI A. 2.5-Dimethylhexansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 290—295°:
 $C_{16}H_{28}O_6$. C 60.13 statt 60.76; H 8.73 statt 8.86 pCt.
- VI B. 2-Methylheptan-4-dimethylsäure-5-methylsäuretriäthylester,
 290—295°:
 $C_{17}H_{30}O_6$. C 61.48 statt 61.82; H 8.97 statt 9.09 pCt.
- VI C. 2.6-Dimethylheptansäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 300—305°:
 $C_{17}H_{30}O_6$. C 61.40 statt 61.82; H 8.31 statt 9.09 pCt.
- VI D. 2.6-Dimethylheptan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester,
 285—290°:
 $C_{18}H_{32}O_6$. C 61.19 statt 62.80; H 9.05 statt 9.30 pCt.
- VII A. 2.6-Dimethylheptansäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 295—300°:
 $C_{17}H_{30}O_6$. C 61.63 statt 61.82; H 9.06 statt 9.09 pCt.
- VII B. 2-Methyloktan-5-dimethylsäure-6-methylsäuretriäthylester,
 300—305°:
 $C_{18}H_{32}O_6$. C 63.17 statt 62.80; H 9.49 statt 9.30 pCt.

- VII C. 2,7-Dimethyloktansäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 305—310°:
 $C_{18}H_{32}O_6$. C 62.71 statt 62.80; H 9.35 statt 9.30 pCt.
- VII D. 2,7-Dimethyloktan-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester,
 290—295°:
 $C_{19}H_{34}O_6$. C 64.41 statt 63.69; H 9.81 statt 9.56 pCt.
- VIII A. 2-Methyl-5-hexensäure-3-dimethylsäuretriäthylester, 285—290°:
 $C_{15}H_{24}O_6$. C 58.97 statt 60.00; H 7.97 statt 8.00 pCt.
- VIII B. 1-Hepten-4-dimethylsäure-5-methylsäuretriäthylester, 285—290°:
 $C_{16}H_{26}O_6$. C 60.54 statt 61.78; H 8.34 statt 8.28 pCt.
- VIII C. 2-Methyl-6-heptensäure-4-dimethylsäuretriäthylester, 295—300°:
 $C_{16}H_{26}O_6$. C 60.27 statt 61.78; H 8.13 statt 8.28 pCt.
- VIII D. 2-Methyl-6-hepten-3-methylsäure-4-dimethylsäuretriäthylester,
 290—295°:
 $C_{17}H_{28}O_6$. C 60.36 statt 62.19; H 8.59 statt 8.54 pCt.

Alle Körper stellten hellgelb bis hellbräunlich gefärbte, mehr oder weniger dickflüssige Oele dar.

Das Minimum der Verkettungen liegt in der Gruppe V: Isopropylmalonsäurediäthylester. Diesem gegenüber reagierten alle vier Bromester nur in äusserst geringem Maasse. Es erschien daher geboten, zu untersuchen, ob dieser Einfluss der Isopropylgruppe sich auch äussere, wenn man halogensubstituirte Essigester zur Reaction bringt.

Combinationen: Angewendet je 4.6 g Na, ferner:

- A. 70 ccm Aethylalkohol, 40.5 g Isopropylmalonsäurediäthylester,
 28 g Chloressigsäureäthylester.
- B. » » » Isopropylmalonsäurediäthylester,
 35 g Bromessigsäureäthylester.
- C. 50 ccm Methylalkohol, 28.2 g Isopropylmalonsäuredimethylester,
 24 g Chloressigsäuremethylester.
- D. » » » Isopropylmalonsäuredimethylester,
 33 g Bromessigsäuremethylester.

Der zu den Versuchen C und D erforderliche Isopropylmalonsäuredimethylester wurde auf dem üblichen Wege als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 195° (b = 770 mm) erhalten.

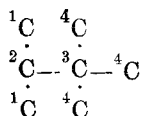
Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_4$.

Procente: C 55.17, H 8.04.
 Gef. » » 54.62, » 8.14.

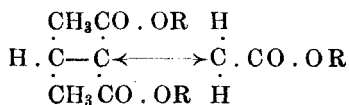
Die Ausbeuten an Verkettungsproducten waren minim, wie folgende Zahlen beweisen:

	A	B	C	D
b =	768	770	764	764
105—255 ^o	38.0	47.2	25.5	29.1
255—260	0.1	0.4	0.0	0.3
260—265	0.1	0.5	0.2	0.3
265—270	0.3	0.5	0.1	0.1
270—275	0.2	0.7	0.0	0.3
275—280	0.2	0.7	0.2	0.2
280—285	0.1	0.6	0.2	0.6
285—290	0.2	1.0	0.2	0.7
290—295	0.3	0.5	0.2	0.9
295—300	1.3	0.6	0.7	0.9
300—305	—	2.0	2.7	2.5
Summa	40.8	54.7	30.0	35.9
Rückstand I	4.3	2.0	1.9	0.9
» II	1.5	0.3	0.8	1.9
Verlust . .	5.4	2.0	0.1	1.7
Rohöl . . .	51.0	59.0	32.8	40.4
Theorie . . .	56.8	54.9	40.5	40.6

Es wiederholt sich hier mithin die Erfahrung, welche schon für den Pseudobutylmalonester mitgetheilt wurde, dass das Skelett:



mit den kritischen Positionen: 1; 1—4; 4; 4 — schwierig zu Stande kommt. Denn sowohl der Pseudobutylmalonester, als der Isopropyläthylenetricarbonsäureester,



enthalten obiges Skelett. Zeigt sich hier kein Unterschied, ob R durch Methyl oder Aethyl besetzt ist, so werde ich später doch bei anderen Verkettungen sehr bemerkenswerthe Unterschiede in Bezug auf die Fernwirkung dieser beiden Radicale mittheilen können.