

115. Carl Hell und B. Portmann: Ueber die Einwirkung des
Natriumäthylats auf Aethylisoeugenoldibromid.

(Eingegangen am 7. März.)

Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ angedeutet wurde, ist der Reactionsverlauf des Natriumäthylats auf die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen keineswegs ein so einfacher, wie das aus unserer ersten Mittheilung²⁾ hervorzugehen scheint, und wie dies auch von Wallach und Pond³⁾ bei ihrer die gleiche Reaction betreffenden Untersuchungen angenommen worden ist, sondern ausser dem Aethyläther des α -Propenylalkohols $R-C(OC_2H_5):CH.CH_3$ durch dessen Verseifung mit Wasser oder verdünnten Säuren erst das Keton $R.CO.CH_2.CH_3$ entsteht, indem der α -Propenylalkohol $R.C(OH):CH.CH_3$ nicht existenzfähig zu sein scheint, ist es möglich, noch ein drittes bromhaltiges Zwischenproduct zu isoliren, und aus diesem, je nach der weiteren Behandlungsweise sehr verschiedenartige Producte zu erhalten.

Wir sind auf dieses Zwischenproduct aufmerksam geworden, als bei einer wiederholten Darstellung des Ketons ein verdünnteres Alkoholat angewendet und die Zeit des Kochens im Wasserbade nur auf etwa eine halbe Stunde ausgedehnt wurde. Beim Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser schied sich ein dem Propenyläther ähnliches Oel ab, nur war es entschieden dickflüssiger und bei der Destillation im Vacuum ging es auch um einige Grade höher über. Während der Propenyläther unter einem Druck von 16 mm bei 177.5° überdestillirte, siedete das neue Oel unter einem 2 mm geringeren Druck erst zwischen $180-182^{\circ}$, die Analyse zeigte dann auch einen beträchtlichen Bromgehalt (16.5 pCt. Br); ein Resultat, welches darauf hinwies, dass ein Gemisch zweier Körper voraussichtlich des Propenyläthers und eines weiteren bromhaltigen vorliegen musste, dessen Trennung durch fractionirte Destillation bei den naheliegenden Siedepunkten selbstverständlich nicht möglich war. Wird dieses bromhaltige Gemisch aufs Neue mit überschüssigem Natriumäthylat gekocht, so findet zwar eine neue Bromnatriumabspaltung statt, aber die Einwirkung geht jetzt viel langsamer und träger von statthen, und auch nach mehrständigem Kochen lässt sich in dem abgeschiedenen Oel noch ein kleiner Gehalt an Brom constatiren.

Diese Thatsachen führten uns darauf, der Frage näher zu treten, ob nicht das Natriumäthylat, für welches man ja schon aus dem entstehenden Endproduct eine doppelte Wirkungsweise, Abspaltung

¹⁾ Diese Berichte 28, 2835.

²⁾ Diese Berichte 28, 2088.

³⁾ Diese Berichte 28, 2714.

des einen Brom als Bromwasserstoff, und Ersatz des andern durch die Acetoxylgruppe anzunehmen genöthigt war, unter bestimmten Bedingungen in einer Weise reagiren könne, dass die beiden Phasen getrennt von einander zur Wahrnehmung gebracht werden könnten.

Der einfachste Weg zur Erreichung dieses Zieles war jedenfalls der, zunächst auf 1 Mol. des Propenyldibromids nur 1 Mol. Natriumäthylat zur Einwirkung zu bringen. Zu diesem Zweck wurde 1.3 g Natrium in ziemlich viel Alkohol gelöst, und in die gleichfalls alkoholische Lösung von 20 g Isoeugenoläthylätherdibromid eingebracht. Sofort nach der Bromnatriumabscheidung wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Das hierbei zurückbleibende Oel erstarre nicht, auch nicht nach wochenlangem Stehen und nachdem es in einer Vacuumröhre längere Zeit auf 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt wurde, und somit angenommen werden konnte, dass jede Spur von Aether oder Feuchtigkeit beseitigt war. Wurde dasselbe jedoch im Vacuum der Destillation unterworfen, so ging es zwischen 185—187° bei 15 mm Druck als farbloses, dickes, schweres Oel über, das nach ganz kurzer Zeit in der Vorlage zu schönen irisirenden Blättchen erstarrte. Die neue Verbindung erwies sich stark bromhaltig, sie wurde der Reihe nach aus Alkohol, Aether, Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. Aus den drei ersten Lösungsmitteln wird sie in feinen perlmuttenglänzenden Blättchen, aus letzterem Lösungsmittel in grossen, messbaren, treppenförmig übereinander gelagerten Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 72°.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

Analyse: Gef. Procente: C 52.75, 52.80, H 6.70, 5.72, Br 29.5 u. 29.5,
Ber. » » 53.10, » 5.52, » 29.5,

wenn die Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH : CBr \cdot CH_3$ zu Grunde gelegt wird. Wir wählen die Formel $R \cdot CH : CBr \cdot CH_3$ und nicht die auch in Frage kommende $R \cdot CBr : CH \cdot CH_3$ aus den weiter unten zu erörternden Gründen.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Isoeugenoläthylätherdibromid die Verbindung $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH : CBr \cdot CH_3$ eine gebromte Propenylverbindung entstanden ist, und es gewänne darnach den Anschein, als ob die primäre Einwirkung des Natriumäthylats auf das Propenyldibromid in der Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff bestanden habe.

Dass diese Auffassung jedoch eine irrite ist, das haben uns eingehendere Versuche mit dem aus der Einwirkung des Aethylats auf das Dibromid entstehenden Product vor stattgefunder Destillation gezeigt.

Wird nämlich dieses ölige Zwischenproduct, nachdem man es durch Erwärmen im Vacuumrohr auf 100° von allen flüchtigen Beimengungen befreit, im Oelbad in einem kleinen Kölbchen über 200° erhitzt, so tritt gegen 225—230° eine Zersetzung ein, und in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet sich eine Flüssigkeit, die man sofort als reinen Alkohol erkennen kann.

Die gleiche Abspaltung von Alkohol erfolgt aber auch schon bei der Siedetemperatur von 185—187° unter 15 mm Druck, und so kommt es, dass in der Vorlage nicht mehr das unveränderte Product der Einwirkung des Aethylats auf das Dibromid, dessen Zusammensetzung nach allem diesem gleich



angenommen werden muss, sondern eine Verbindung, die 1 Molekül Aethylalkohol weniger enthält, sich verdichtet.

Auch die Analyse des durch Waschen und Trocknen möglichst rein dargestellten Zwischenproducts lässt sich für diese Auffassung geltend machen.

Gef. Procente: I. C 52.00, H 6.3, Br 25.3,
 » » II. » 53.29, » 6.4, » 25.5,

die Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ verlangt:

Procente: C 52.9, H 6.62, Br 25.2.

Dass in der That der aus dieser Verbindung bei der Destillation unter Alkohol-Abspaltung erhaltene krystallisierte Körper eine ungesättigte gebromte Propenylverbindung vorstellt, ergab sich auch daraus, dass dieselbe ohne Auftreten von Bromwasserstoff sich sehr energisch mit Brom verband.

Zwei Gramm der reinen Verbindung wurden in der 5fachen Menge Aether gelöst und die berechnete Menge Brom zugetropfelt. Unter lebhaftem Zischen fand die Aufnahme statt. Hierauf wurde der Aether mittels der Wasserstrahlpumpe verflüchtigt, wobei sich kleine weisse, sehr harte Krystalle abschieden, welche durch Aabsaugen und Nachwaschen mit Aether ganz weiss erhalten werden konnten.

Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Aether und Petroläther, schwer in heissem. Beim Kochen mit Alkohol wird es verändert und kann dann nicht mehr krystallisiert erhalten werden. Es schmilzt bei 107°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_2) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Procente: Br 55.68.

Gef. » » 55.67 u. 55.50.

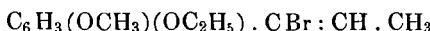
Wie zu erwarten war, hält diese gebromte Propenylverbindung ähnlich dem Bromäthylen, Brompropylen u. s. w. das Bromatom sehr fest gebunden. Wir haben vergeblich uns bemüht, durch Kochen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung einen Austausch gegen den Essigsäurerest zu bewirken. Nur einer erneuten Einwirkung von

Natriumäthylat zeigte es sich zugänglich, und diese Reaction war für uns von um so grösserem Interesse, als dadurch ein Aufschluss über die Stellung des Bromatoms in der Propenylgruppe zu erlangen war.

Wenn 1 Molekül Natriumäthylat auf das Dibromid einer Propenylverbindung einwirkt, und dabei, wie nachgewiesen wurde, ein Bromatom gegen Aethoxyl ausgetauscht wird, so war noch die weitere Frage aufzuklären, welches von den beiden Bromatomen des Dibromids bei diesem Austausch betheiligt ist. Wird das in der β -Stellung zum aromatischen Kern befindliche Bromatom durch Aethoxyl ersetzt, so musste aus dem so gebildeten Aether



durch Austreten von Alkohol das α -gebromte Propenyl



entstehen, und es war zu erwarten, wenn jetzt bei neuer Einwirkung von Natriumäthylat das noch vorhandene Brom durch Aethoxyl ersetzt wird, der gleiche Propenyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ entstehe, der auch aus dem Dibromid bei der Behandlung mit überschüssigem Aethylat sich bildet und aus dem durch Verseifung das bekannte Keton $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ hervorgeht.

Wird jedoch das in der α -Stellung befindliche Brom zuerst durch Aethoxyl ersetzt, so musste die aus dem gebildeten Aether $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ durch Alkoholabspaltung hervorgehende gebromte Propenylverbindung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_3$ das Brom in der β -Stellung enthalten, und bei der Einwirkung des Aethylats musste daraus, vorausgesetzt, dass keine Atomverschiebung eintrat, ein neuer Aether $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ bzw. durch Bromwasserstoffaustritt eine Allylverbindung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ zum Vorschein kommen.

Unsere Versuche haben in der That ergeben, dass die Reaction in letzterem Sinne verläuft. Wird die gebromte Propenylverbindung mit Natriumäthylat in der üblichen Weise behandelt, so scheidet sich wieder Bromnatrium ab und das nach dem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser sich ausscheidende Oel erstarrt sofort nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen, der durch scharfes Absaugen und Auswaschen mit angesäuertem Wasser und successives Umkrystallisiren aus Alkohol und Petroläther in langgestreckten harten Krystallen, denen immer eine gelbliche Farbe anhaftet, erhalten werden kann. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle verschwindet die letztere, und man erhält dann den Körper in rein weissen, durchsichtigen, derben Krystallen von rhombischem Habitus, mit stark ahgerundeten Flächen, so dass eine Mes-

sung damit wohl kaum möglich sein wird. Sie sind in kaltem Aether, Alkohol, sowie Petroläther ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in den betreffenden heissen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 71° . Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_5) \cdot C : CH_3$, d. h. einem Derivat des Allylens gut übereinstimmen.

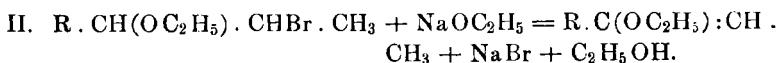
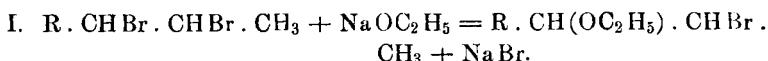
Analyse:	Ber. Procente:	C 75.70,	H 7.36.
Gef.		» 75.37, 75.60,	» 7.44, 7.31.

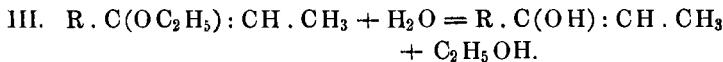
Die neue Verbindung vereinigt sich, ohne dass Bromwasserstoff auftritt, mit grosser Energie mit Brom. Dabei werden, wie unsere Versuche ergaben, nur zwei Bromatome aufgenommen und nicht wie bei der angenommenen dreifachen Kohlenstoffbindung zu erwarten war, vier. Das Bromadditionsproduct scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden Blättchen ab; beim Umkrystallisiren aus Petroläther lassen sich, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet wird, grössere sechseckige dünne Tafeln erhalten, während beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung sich kleine weisse Blättchen abscheiden.

Eine Brombestimmung ergab: 46.12 pCt. Br. Ein Dibromadditionsproduct $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) \cdot CBr : CBr \cdot CH_3$ verlangt 45.71 pCt. Br.

Das geringere Verbindungsvermögen mit dem Brom deutet darauf hin, dass möglicher Weise eine Polymerisation der aromatischen Allylenverbindung eingetreten ist, und wir sind damit beschäftigt, diese Verhältnisse noch genauer aufzuklären.

Durch diese mitgetheilten Beobachtungen ist der Gang der Reaction bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die Propenyldibromide nun vollständig aufgeklärt. Das alkoholische Alkali wirkt nicht, wie Wallach und Pond angenommen haben, in der Weise ein, dass Bromwasserstoff sich abspaltet und gleichzeitig das zweite Bromatom durch Aethoxyl ersetzt wird, sondern der Vorgang lässt sich in zwei deutlich von einander unterscheidbare Phasen zerlegen. In der ersten Phase wird das zum aromatischen Kern in der α -Stellung befindliche Brom durch Aethoxyl ersetzt, und erst in der zweiten Phase findet, wenn genügend Alkali vorhanden ist, die Abspaltung von Bromwasserstoff statt, so dass die Bildung der von Wallach und uns gleichzeitig erhaltenen Ketone durch die folgenden vier Gleichungen interpretirt werden muss.



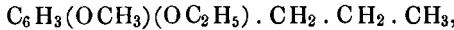


Dass bei der ersten Phase das zum aromatischen Kern in der α - und nicht das in der β -Stellung befindliche Brom durch Aethoxyl ersetzt wird, und dass die Phase II, d. h. die Abspaltung von Bromwasserstoff nicht vor der Phase I, Ersatz von Brom durch Aethoxyl stattfinden kann, geht ebenfalls aus unseren Beobachtungen aufs Evidenterste hervor. Weiterhin bestätigen unsere Beobachtungen die auch schon anderweit gemachteten Erfahrungen, dass ein in β -Stellung befindliches Halogen überhaupt nicht durch Aethoxyl ersetzt zu werden vermag, sei es, dass bei dieser Stellung des Halogens gleich primär der Halogenwasserstoff austritt, oder sei es, dass sich auch hier vorübergehend eine Aethoxylverbindung bildet, die aber ohne isolierbar zu sein, sich sofort in Alkohol und einen Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung zerlegt.

Es ist uns ferner gelungen, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung der gebromten Propenylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_3$, ein Reductionsproduct von der Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, d. h. das Dihydroäthyleugenol, darzustellen, eine Verbindung, die wie wir ebenfalls nachgewiesen haben, sich auch aus dem Isoeugenolätherdibromid auf demselben Wege darstellen lässt, so dass es möglich ist, aus dem Isoeugenol bezw. dessen Aethyläther durch die Ueberführung in das Dibromid je nach der Behandlungsweise entweder zu dem wasserstoffärmeren Allylenderivat,



oder zu dem wasserstoffreicherem Propanderivat,



zu gelangen.

Wir wollen ferner hier nicht unerwähnt lassen, dass bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf das Isoäthyleugenoldibromid auch nur ein Atom-Brom, und zwar das in der α -Stellung zum aromatischen Kern gegen den Essigsäurerest ausgetauscht werden kann, und dass der hierbei resultirende Essigsäureester des β -gebromten α -Propylalkohols, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, bei der Destillation unter Essigsäureabspaltung sich zersetzt, so dass hierbei dieselbe gebromte Propenylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_3$, entsteht, welche wir oben als durch Abspaltung von Alkohol aus dem entsprechenden Aethoxylderivat hervorgegangen, näher beschrieben haben.

Wir werden auf diese Derivate in einer späteren Mittheilung noch eingehender zurückkommen, und dann wird es uns auch möglich sein,

über das im Wesentlichen sehr abweichende Verhalten der Bromide des Eugenols und analoger Verbindungen weiteren Bericht erstatten zu können.

Stuttgart. Technische Hochschule. Laborat. für allg. Chemie.
März 1896.

116. Carl Hell und A. Hollenberg: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid.

(Eingegangen am 7. März.)

In einer Mittheilung über Derivate des Isoeugenols¹⁾ hatte der Eine von uns schon darauf hingewiesen, dass in ganz analoger Weise wie bei den Dibromiden des Methyl- und Aethylisoeugenoläthers bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Anethol- und Monobromanetholdibromid ein Zwischenproduct gebildet werde, aus welchem beim längeren Stehen an der Luft, rascher beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Aethylalkohol krystallisirbare Verbindungen sich erhalten lassen, welche von Wallach und Pond²⁾, die in derselben Zeit ähnliche Untersuchungen unternommen hatten, als Ketone erkannt worden sind, ein Resultat, zu welchem auch wir gleichzeitig und unabhängig von den Untersuchungen Wallach's gelangt sind. Wir nehmen jetzt, nachdem diese Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss gebracht worden sind, Veranlassung, die erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen.

Das zu unseren Versuchen dienende Ausgangsmaterial, das Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid, wurde aus dem Anethol des Sternanisöls (von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen) in der bekannten Weise dargestellt, indem die zwischen 230—233° siedende, bei niederer Temperatur völlig erstarrende Fraction des genannten Oels in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung mit Eis und kräftigem Umrühren mittels eines Witt'schen Centrifugalührers langsam durch einen Tropftrichter die berechnete Menge Brom (für das Anetholdibromid 1 Mol., für das Monobromanetholdibromid 2 Mol. Brom) hinzugefügt wurde. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Reactionsproduct als krystallinische Masse, welche mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 2088.

²⁾ Nachrichten der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse 1895, Heft 2 und diese Berichte 28, 2714.