

## 174. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

V. Umsetzungen der Natrium-(Alkyl-) Acetessigester mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 16. März.)

Die Umsetzungen des  $\alpha$ -Brompropion- (A), -butter- (B), -isobutter- (C)- und -isovalerian-(D)-säureäthylesters mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters und seiner Substitutionsproducte wurde in der gleichen Art, wie in der vorstehenden IV. Abhandlung beschrieben, vorgenommen. Auch die Alkohol-, Natrium- und Bromstermengen waren dieselben. Von Acetessigestern gelangten folgende zur Verwendung:

|                                         |                                      |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|
| IX. Acetessigsäureäthylester . . .      | Sdp. 175—185 <sup>0 1)</sup> je 26 g |
| X. Methylacetessigsäureäthylester . . . | » 170—180 <sup>0 1)</sup> » 29 »     |
| XI. Aethyl- » . . .                     | » 190—200 <sup>0 1)</sup> » 32 »     |
| XII. Propyl- » . . .                    | » 210—220 <sup>0 1)</sup> » 35 »     |
| XIII. Isopropyl- » . . .                | » 196—205 <sup>0</sup> » 35 »        |
| XIV. Isobutyl- » . . .                  | » 213—223 <sup>0</sup> » 37 »        |
| XV. Isoamyl- » . . .                    | » 230—240 <sup>0</sup> » 40 »        |
| XVI. Allyl- » . . .                     | » 205—215 <sup>0</sup> » 34 »        |

Die Resultate sind in der Tabelle auf Seite 980 verzeichnet. Um einen Anhalt dafür zu haben, dass die hochsiedenden Hauptfractionen in der That in ihrer Zusammensetzung den erwarteten Verkettungsproducten entsprechen, wurden folgende Analysen ausgeführt.

IX. B. 2-Aethyl-4-pentanonsäure-3-methylsäurediäthylester, 255—260<sup>0</sup>.

$C_{12}H_{20}O_5$  C 59.95, 59.59 statt 59.02; H 7.54, 7.47 statt 8.20 pCt.

X. B. 2-Aethyl-3-methyl-4-pentanonsäure-3-methylsäurediäthylester, 275—280<sup>0</sup>.

$C_{13}H_{22}O_5$  C 59.06 statt 60.46; H 8.16 statt 8.53 pCt.

XI. A. 2-Methyl-3-äthyl-4-pentanonsäure-3-methylsäurediäthylester, 270—275<sup>0</sup>.

$C_{13}H_{22}O_5$  C 59.89 statt 60.46; H 8.43 statt 8.53 pCt.

XI. B. 3-Aethyl-2-hexanon-3.4-dimethylsäurediäthylester, 280—285<sup>0</sup>.

$C_{14}H_{24}O_5$  C 61.60 statt 61.76; H 8.57 statt 8.82 pCt.

XII. A. 2-Methyl-3-äthanoylhexansäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{14}H_{24}O_5$  270—275<sup>0</sup>: C 62.28 statt 61.76; H 8.88 statt 8.86 pCt.  
285—290<sup>0</sup>: » 62.14 » 8.72

XII. B. 4-Aethanoylheptan-3.4-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{26}O_5$  260—265<sup>0</sup>: C 61.94 statt 62.93; H 9.05 statt 9.10 pCt.  
275—280<sup>0</sup>: » 62.16 » 8.99

<sup>1)</sup> Rectifizierte Präparate der Firma Kahlbaum.

| Diagramm     | IX   |      |      |      | X    |      |      | XI   |      |      | XII  |      |      | XIII |      |      | XIV  |      |      | XV   |      |      | XVI  |      |      |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|              | A    | B    | C    | D    | A    | B    | C    | A    | B    | C    | A    | B    | C    | A    | B    | C    | A    | B    | C    | A    | B    | C    | A    | B    | C    |
| b = mm       | 760  | 764  | 775  | 761  | 767  | 761  | 775  | 767  | 768  | 770  | 767  | 768  | 760  | 754  | 758  | 775  | 764  | 777  | 777  | 764  | 777  | 777  | 767  | 750  | 777  |
| 105–225°     | 6.3  | 9.5  | 71.6 | 15.8 | 21.2 | 16.9 | 10.9 | 23.2 | 30.9 | 16.5 | 20.8 | 30.2 | 18.4 | 51.0 | 30.3 | 39.8 | 24.3 | 42.0 | 39.8 | 17.7 | 25.2 | 30.3 | 18.6 | 32.2 | 27.8 |
| 225–230°     | 0.9  | 0.7  | 1.6  | 1.1  | 0.7  | 0.6  | 0.2  | 2.3  | 1.2  | 0.2  | 1.4  | 0.6  | 0.2  | 0.5  | 0.5  | —    | 1.4  | 0.2  | 0.2  | 0.5  | 0.8  | 0.2  | 1.4  | 0.6  | 0.2  |
| 230–235°     | 0.5  | 1.7  | 1.5  | 1.5  | 0.8  | 0.8  | 0.2  | 2.2  | 1.9  | 0.2  | 1.0  | 0.9  | 0.2  | 0.4  | 0.1  | —    | 1.9  | 0.2  | 1.0  | 0.3  | 0.1  | 2.4  | 0.4  | 0.2  | 0.2  |
| 235–240°     | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.7  | 1.3  | 1.0  | 0.2  | 0.9  | 1.0  | 0.2  | 2.7  | 0.9  | 0.2  | 0.1  | 0.1  | —    | 2.5  | 0.5  | 0.2  | 0.7  | 0.9  | 0.4  | 1.8  | 1.1  | 0.2  |
| 240–245°     | 2.2  | 1.6  | 0.6  | 0.8  | 0.6  | 0.7  | 0.2  | 1.4  | 1.0  | 0.2  | 1.0  | 1.4  | 0.2  | 0.2  | 0.1  | —    | 1.6  | 0.5  | 0.2  | 1.3  | 1.0  | 0.1  | 2.4  | 0.8  | 0.2  |
| 245–250°     | 3.7  | 1.1  | 0.5  | 1.3  | 1.5  | 1.2  | 0.2  | 1.5  | 1.4  | 0.2  | 1.7  | 1.8  | 0.2  | 0.5  | 0.1  | —    | 2.1  | 1.0  | 0.2  | 1.4  | 1.0  | 0.3  | 2.7  | 1.1  | 0.2  |
| 250–255°     | 8.8  | 2.9  | —    | —    | —    | 2.4  | 1.1  | 0.2  | 1.7  | 1.0  | 0.2  | 1.5  | 0.2  | 0.2  | 0.1  | —    | 2.6  | 0.1  | 0.2  | 1.8  | 1.0  | 0.1  | 2.9  | 1.1  | 0.2  |
| 255–260°     | 7.4  | 8.9  | —    | —    | —    | 3.1  | 0.9  | 0.2  | 1.7  | 1.3  | 0.2  | 2.2  | 1.0  | 0.2  | 0.4  | 0.1  | 1.9  | 1.1  | 0.2  | 1.9  | 1.6  | 0.5  | 1.9  | 1.8  | 0.2  |
| 260–265°     | 4.1  | 5.9  | —    | —    | —    | 5.0  | 1.0  | 0.8  | 1.8  | 0.6  | 0.2  | 2.1  | 1.5  | 0.2  | 0.4  | 0.1  | 1.8  | 0.9  | 0.2  | 2.7  | 2.4  | 0.4  | 2.1  | 0.9  | 0.5  |
| 265–270°     | —    | 3.2  | —    | —    | —    | 3.0  | 0.7  | —    | 2.1  | 0.8  | 0.2  | 2.1  | 1.6  | 1.1  | 0.2  | 0.1  | 2.2  | 1.1  | 0.2  | 3.0  | 1.7  | 0.5  | 1.3  | 1.3  | —    |
| 270–275°     | —    | 2.4  | —    | —    | —    | —    | 0.5  | —    | 1.7  | 0.8  | 1.0  | 2.8  | 1.4  | —    | 0.9  | —    | 1.5  | 0.5  | 0.8  | 2.2  | 1.2  | 0.6  | 0.9  | 0.6  | —    |
| 275–280°     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 1.3  | —    | —    | 0.4  | —    | 1.1  | 1.0  | —    | —    | —    | 1.4  | 0.6  | —    | 2.4  | 1.7  | 0.5  | 1.6  | 0.2  | —    |
| 280–285°     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 1.7  | —    | —    | 1.1  | 1.0  | —    | —    | —    | 0.8  | 1.3  | —    | 3.1  | 1.3  | 0.7  | 1.6  | 1.9  | —    |
| 285–290°     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 1.4  | 1.0  | —    | —    | —    | 1.3  | —    | —    | 2.5  | 1.0  | 0.6  | —    | 1.9  | —    |
| 290–295°     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 0.7  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 2.2  | 0.9  | 0.8  | —    | —    | —    |
| 295–300°     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 1.7  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 1.7  | 1.6  | 1.7  | —    | —    | —    |
| 300–305°     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 2.2  | —    | —    | —    | —    | —    |
| Summa        | 35.0 | 39.0 | 76.9 | 22.2 | 39.6 | 26.7 | 13.1 | 40.4 | 44.0 | 19.3 | 42.9 | 48.2 | 21.1 | 55.3 | 52.3 | 39.8 | 47.3 | 50.0 | 42.4 | 48.3 | 53.5 | 37.8 | 41.6 | 45.9 | 29.7 |
| Rückstand I  | 3.0  | 3.2  | 4.0  | 1.8  | 4.0  | 3.0  | 2.7  | 3.5  | 4.2  | 7.7  | 4.0  | 3.0  | 5.0  | 1.5  | 3.0  | 6.5  | 2.9  | 2.6  | 7.5  | 2.5  | 3.0  | 10.0 | 4.0  | 5.0  | 15.0 |
| Rückstand II | 1.3  | 1.2  | 1.3  | 0.9  | 1.0  | 1.9  | 1.2  | 1.0  | 1.2  | 1.3  | 1.4  | 1.5  | 1.3  | 1.2  | 1.3  | 1.2  | 1.6  | 1.2  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.2  | 1.2  | 1.5  |
| Verlust      | 5.2  | 2.1  | 2.8  | 22.3 | 6.0  | 12.4 | 12.3 | 5.6  | 2.6  | 8.3  | 3.5  | 4.2  | 23.0 | 5.4  | 5.0  | 3.0  | 2.9  | 5.6  | 8.5  | 1.6  | 4.5  | 11.3 | 2.4  | 7.6  | 12.2 |
| Rohöl        | 44.5 | 45.3 | 87.9 | 66.3 | 50.6 | 44.0 | 29.3 | 50.5 | 52.0 | 26.6 | 51.8 | 56.9 | 51.4 | 63.4 | 61.6 | 50.5 | 54.7 | 59.4 | 59.7 | 54.0 | 62.3 | 60.3 | 49.2 | 60.0 | 58.2 |
| Theorie      | 47.0 | 49.8 | 49.8 | 52.6 | 49.8 | 52.6 | 52.6 | 53.4 | 53.4 | 53.4 | 53.4 | 53.2 | 58.2 | 55.4 | 58.2 | 58.2 | 55.2 | 61.0 | 61.0 | 61.0 | 63.8 | 63.8 | 55.0 | 57.8 | 57.8 |

XIII. A. 2.4-Dimethyl-3-äthanoyl-pentansäure-3-methylester-säurediäthylester.

$C_{14}H_{24}O_5$  270—275°: C 60.03 statt 61.76; H 8.40 statt 8.82 pCt.

XIII. B. 2-Methyl-3-äthanoyl-3.4-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{26}O_5$  270—275°: C 61.37 statt 62.93; H 8.77 statt 9.10 pCt.

XIV. A. 2.5-Dimethyl-3-äthanoylhexansäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{16}H_{24}O_5$  250—255°: C 63.49 statt 62.93; H 9.50 statt 9.10 pCt.

265—270°: » 63.62 » 9.32

XIV. B. 2-Methyl-4-äthanoylheptan-4.5-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{26}O_5$  280—285°: C 64.42 statt 64.00; H 9.32 statt 9.33 pCt.

XV. A. 2.6-Dimethyl-3-äthanoylheptansäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{26}O_5$  275—280°: C 64.94 statt 64.00; H 9.56 statt 9.33 pCt.

295—300°: » 64.75 » 9.19

XV. B. 2-Methyl-5-äthanoyloktan-5.6-dimethylsäurediäthylester.

$C_{16}H_{28}O_5$  260—265°: C 65.97 statt 64.97; H 10.04 statt 9.55 pCt.

295—300°: » 65.76 » 9.46

XV. C. 295—300°. Das Analysenresultat ergab so grosse Abweichungen von den theoretischen Werthen (C 70.29 statt 64.97; H 9.93 statt 9.55), dass hier von dem normalen Verkettungsproduct nicht mehr geredet werden kann.

XVI. A. 2-Methyl-3-äthanoyl-5-hexensäure-3-methylsäurediäthylester.

$C_{14}H_{22}O_5$  250—255°: C 62.21 statt 62.22; H 8.40 statt 8.15 pCt.

275—280°: » 61.77 » 8.14

XVI. B. 4-Aethanoyl-2-hepten-4.5-dimethylsäurediäthylester.

$C_{15}H_{24}O_5$  245—250°: C 62.85 statt 63.38; H 8.90 statt 8.45 pCt.

280—285°: » 60.87 » 8.87

Aus diesen Resultaten, sowie aus den früher von mir <sup>1)</sup> für IX. A und von L. T. Thorne <sup>2)</sup> für IX. B mitgetheilten geht hervor, in welchen Fractionen die normalen Verkettungsproducte enthalten sind.

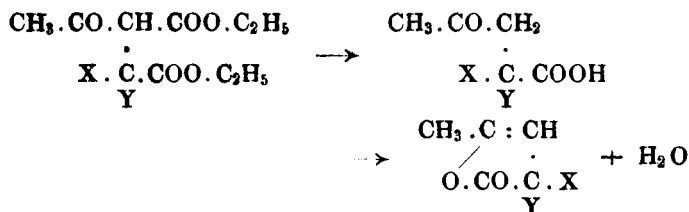
Wie bei der Entstehung dieser Ketonsäureester, so lässt sich auch, wie mitgetheilt wurde, der Einfluss der Alkylgruppen erkennen bei dem Zerfall der aus diesen Estern erhältlichen einbasischen Ketonsäuren <sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 330.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 39, 340.

<sup>3)</sup> C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte 26, 1452.

A. Michael (Journ. f. prakt. Chemie 52, 366) hat noch einmal in Bezug auf diese Reaction das Wort ergriffen. Ich halte eine abermalige Erwiderung nachdem die Sache experimentell entschieden ist, nicht für nöthig. Nur dagegen muss ich mich verwahren, dass A. Michael schreibt: »Die Arbeit von Thorne steht mir jetzt zur Verfügung und nach sorgfältigem Durch-



Bei der Ausführung der in den vorstehenden drei Abhandlungen beschriebenen Versuche, erfeute ich mich der werthvollen Hülfe der HHrn. Dr. H. Tryller und H. Heine, denen ich auch an dieser Stelle gerne meinen besten Dank ausspreche.

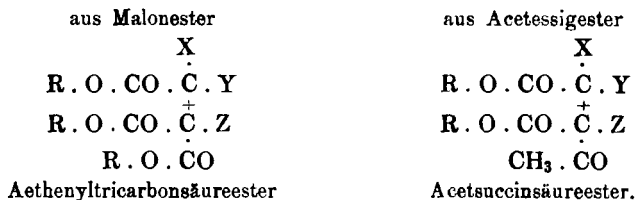
### 175. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

#### VI. Theoretische Ergebnisse der Versuche über die Bildung substituierter Aethenyltricarbonsäure- und Acetsuccinsäureester.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Die in den Abhandlungen III, IV und V über Verkettungen mitgetheilten Reactionen sollten bei normalem Verlauf zu Derivaten der folgenden beiden Typen führen:

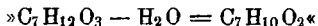


Zur Verwerthung des umfangreichen Zahlenmaterials erscheint es nothwendig, dasselbe durch Diagramme zu veranschaulichen. Diese

lesen derselben bin ich in der Lage, zu behaupten, dass es sich hier nicht um ein ungenaues Referat im Jahresbericht handelt, sondern um falsche Behauptungen Bischoff's. Man findet nirgends in der Arbeit von Thorne, dass Aethylävalinsäure beim Destilliren 1 Mol. Wasser verliert.«

Dem gegenüber brauche ich bloß den Satz:

»It follows therefore, that, on distillation,  $\alpha$ -ethyl- $\beta$ -acetopropionic acid splits up into water and this new substance« nebst dem Schema:



aus Thorne's Arbeit (Journ. Chem. Soc. 39, 341 Zeile 18 u. 22 v. o.) zu citiren, um zu zeigen, wer »falsche Behauptungen« aufstellt.