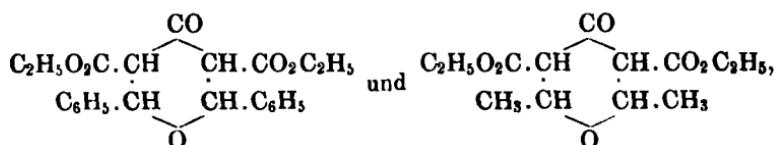


Oximirungsversuchen jedoch Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls, z. B.



unterwirft, so ergibt sich, dass unter denselben Bedingungen, bei welchen die Hydropyrone ohne Substituenten leicht in Oxime übergehen, keine Oxime entstehen, vielmehr die Hydropyrone in unverändertem Zustande zurückerhalten werden.

So constatirt man in der Gruppe der Hydropyrone dieselbe hemmende Wirkung der Substitution, wie auch in mehreren anderen Fällen.

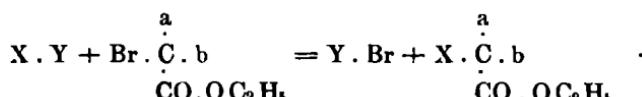
Odessa, Universität.

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

#### XXXVI. Natriummethylat und $\alpha$ -Bromfettsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

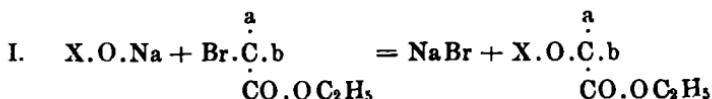
Die seither von mir gewonnenen Erfahrungen über den Verkettungsverlauf haben die Verwendung der  $\alpha$ -Bromfettsäureester als sehr geeignet erscheinen lassen, um den Einfluss der in diesen Componenten enthaltenen Radicale *a* und *b* auf den quantitativen Verlauf der Processe zu erforschen:



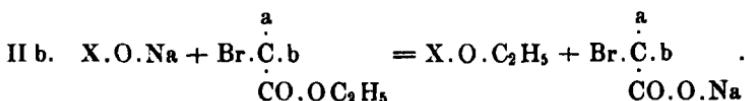
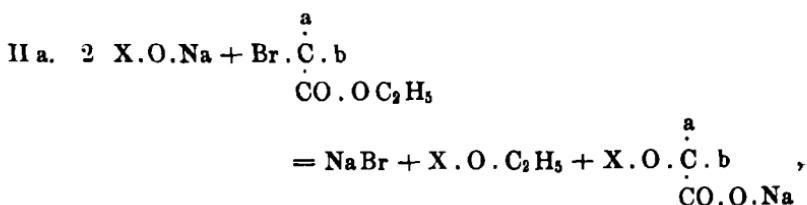
Sowohl für den Fall, dass *X* sich mittels Kohlenstoff an der Verkettung betheiligt, als für die zuletzt<sup>1)</sup> beschriebene Gruppe von Reactionen, bei denen das Bindeglied Stickstoff war, haben sich zahlreiche Beispiele ergeben, die deutlich den Einfluss des »räumlichen Factors« im Sinne meiner dynamischen Hypothese her-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3025.

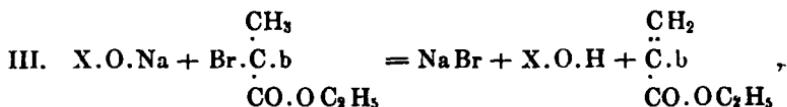
vortreten liessen. Nunmehr bin ich, wie früher<sup>1)</sup> angekündigt, zu dem Studium jener Combinationen übergegangen, bei denen das Bindeglied Sauerstoff ist und zwar wurden in erster Linie Natrium-Alkoholate und -Phenolate studirt:



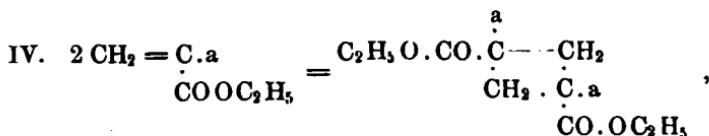
Neben diesem Schema I, das den »normalen Verlauf« der Verkettung bedeuten möge, war eine verseifende Wirkung der Natriumverbindung zu berücksichtigen:



Das Natrium-Alkylat bzw. -Phenolat konnte ferner, falls sich der Verkettung nach dem Schema I Schwierigkeiten entgegenstellen würden, zu der »Ausweich-Reaction«,



Veranlassung geben, d. h. es waren unter Umständen die sub III formulirten ungesättigten Ester oder deren Additionsproducte<sup>2)</sup>:



bzw. ihre Polymeren, z. B. Polymethakrylsäureester, zu erwarten. Letztere, als nicht unzersetzt destillirbar, konnten stets mit grösster Leichtigkeit erkannt werden. Die Ringkörper (IV) sieden wesentlich

<sup>1)</sup> l. c. 3083.

<sup>2)</sup> Vgl. W. Markownikoff und A. Krestownikoff, Ann. d. Chem. 208, 333.

höher, als die Ausgangsmaterialien und die sub I aufgeföhrten Alkyl-oxyfettsäureester, die ungesättigten Ester (III) endlich am niedrigsten von allen in Betracht kommenden Umsetzungsproducten. Da eine quantitative Trennung der letzteren ausgeschlossen war, so ergab sich auch für diese Gruppe von Reactionen folgende Methode: Erstens musste das mit dem Natrium in Reaction getretene Brom bestimmt werden, zweitens, für den Fall, dass keine Neutralisation erzielt war, musste das unangegriffene Alkylat zurücktitriert werden. Die Differenz zwischen dem angewandten und der Summe der nach der Reaction in der eben beschriebenen Weise ermittelten Alkaliantheile war auf den Verseifungsprocess (II) zu schlagen.

Die Bestimmung des erhaltenen »Rohesters« und die möglichst quantitativ durchgeföhrte Rectification derselben gab schliesslich mit Hülfe der aus der Fractionsmenge in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Weise construirten Fractionscurven das Bild, welches dem »Normaltypus« entsprach bezw. die Abweichungen von demselben illustrierte. Für den »Normaltypus« der beiden Verkettungsproducte A und B,

$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	$\text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
A. $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	B. $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	C. $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,
Sdp. 135.5°	Sdp. 155°	Sdp. 160°

musste das Curven-Maximum zwischen diesen Siedegrenzen und denen des Brompropionesters (C) liegen. Dies war auch der Fall; »Ausweichproducte« hätten sich durch »Theilmaxima« im Vorlauf oder Nachlauf, bezw. durch grösseren Destillationsrückstand verrathen.

Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass die Natriumalkylate meist in indifferenten Lösungsmitteln fein suspendirt, (Ligroïn, Sdp. 65—70°), in einzelnen Fällen außerdem in dem ihnen entsprechenden überschüssigen Alkohol gelöst zur Reaction kamen, um im letzteren Fall den Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaction kennen zu lernen.

Ich beschreibe zunächst einige Versuche, die angestellt wurden, um den Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Umsetzung aufzuklären.

Je 9.05 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (2 Mol.-Gew.) wurden zu den in 25 ccm Ligroïn (Sdp. 65—70°) fein suspendirten Alkylaten gegeben und bei der unten angegebenen Temperatur verschieden lange Zeit geschüttelt. Sodann wurde mit  $1/10$ -Normallösungen von Salpetersäure das überschüssige Alkylat, von Silbernitrat das Bromnatrium bestimmt. Der Rest des Natriums ergiebt die als organisches Salz (Verseifungsproduct) vorhandene Menge:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 983.

Bei 25°.

	Natriumalkylat	g	Procente Na Br			Procente Alkylat			Procente X.CO.O.Na		
			15'	30'	60'	15'	30'	60'	15'	30'	60'
1.	Methyl . . .	1.35	83	80	80	8	6	7	9	14	13
2.	Aethyl . . .	1.70	80	79	78	6	6	6	14	15	16
3.	Propyl . . .	2.05	63	69	71	16	12	10	21	19	19
4.	Butyl . . .	2.40	72	—	70	10	—	10	18	—	20
5.	Isobutyl . . .	2.40	78	79	—	8	12	—	13	9	—
6.	Tertiärbutyl . .	2.40	55	—	—	16	—	—	30	—	—
			Bei 0°.								
7.	Aethyl . . .	1.70	75	73	—	11	15	—	13	12	—
8.	Isobutyl . . .	2.40	72	66	—	13	23	—	15	13	—

Die Versuchsfehler müssen nach vielfachen Wiederholungen dieser und später zu beschreibender Versuche auf ungefähr 5—6 pCt. veranschlagt werden. Die Tabelle zeigt, dass der zeitliche Verlauf kein besonders charakteristisches Bild giebt, dass ferner auch der Unterschied zwischen 0° und 25° sich nicht besonders stark äussert. Es wurde daher bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen je eine Stunde in Ligroïnsuspension am Kühler gekocht, sodann, falls nicht neutrale Reaction eingetreten war (Phenolphthalein), mit  $\frac{n}{10}$ -

Salpetersäure übersäuert, in einem Theil mit  $\frac{n}{10}$ -Kalilösung zurücktitriert, sodann das unangegriffene Alkylat ermittelt, in einem anderen Theil das Bromnatrium mit  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung bestimmt und in einem dritten Theil der wässrigeu Lösung der durch Aufkochen mit überschüssigem Kalihydrat resultirende Bromzuwachs titrimetrisch ermittelt. Dieser entspricht dem verseiften Bromfettsäureester (obige Gleichung II b). Die Menge des als Salz der Verkettungssäure bezw. ungesättigten Säure (Gleichung II a) vorhandenen Natriums berechnet sich aus der Differenz gegenüber dem angewandten.

#### Natriummethylat.

Als 4.6 g Metall in 50 g Methylalkohol aufgelöst und sodann 2—3 Stunden im Vacuum auf 170° erhitzt wurden, entsprach das Gewicht des Kolbeninhalts der berechneten Menge Methylat. Eine Probetitration mit  $\frac{n}{10}$ -Salpetersäure ergab ferner den theoretisch verlangten Na-Gehalt.

Das Natriummethylat wurde unter Luftabschluss fein gepulvert und in verschlossenen Flaschen abgewogen. Die Tabelle enthält die dem abgewogenen Natriummethylat entsprechende Menge metallisches Natrium.

	Verwendet		Natrium erhalten in Procenten als:				
	Mol.	g Na	NaBr	Na.O.CH <sub>3</sub>	Na.O.CO (a,b)CBr	NaO.CO CH <sub>3</sub> .O.C(a,b)	
$\alpha$ -Brompropionsäureester . .	1	1.2118	89	0	1	10	
	2	1.181	89	0	1	10	
$\alpha$ -Brombuttersäureester . .	1	1.15	84	1	0	15	
	2	1.15	88	1	0	11	
$\alpha$ -Bromisobutter-säureester . .	1	1.215	84	1	0	15	
	2	1.192	85	1	0	14	
$\alpha$ -Bromisovaleriansäureester.	1	1.289	80	1	1	18	
	2	1.269	80	2.5	5	12.5	

Wie man sieht, ist es bei Natriummethylat ziemlich gleichgültig, ob der Bromfettsäureester in molekularer oder doppeltmolekularer Menge wirkt. Auch die Verseifungszahlen zeigen geringe Unterschiede, ebenso die Verkettungszahlen (NaBr); immerhin ist zu erkennen, dass nach einstündigem Kochen der  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester in Bezug auf die Verkettung sich etwas abweichend verhält. Zur Controlle wurde in der Ligroïnlösung das Brom des nicht in Reaction getretenen  $\alpha$ -Bromfettsäureesters nach dem Aufkochen mit Kalihydratlösung titrimetrisch ermittelt. Es ergiebt sich nach Hinzuzählung des aus der obigen Tabelle ausgerechneten Broms (vom Bromnatrium und bromfettsauren Natrium), dass Uebereinstimmung mit dem angewandten Brom (1 Mol.-Gewicht Bromfettsäureester) besteht, mithin nichts der quantitativen Bestimmung entgangen war.

#### g Brom gefunden in:

	NaBr	NaO.CO.C.Br (a, b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.CO.C.Br (a, b)	Summe	An-gewendet
$\alpha$ -Brompropionester	3.76	0.04	0.608	4.408	4.419
$\alpha$ -Brombutterester	3.35	—	0.704	4.054	4.126
$\alpha$ -Bromisobutter-ester. . . .	3.56	—	0.72	4.28	4.307
$\alpha$ -Bromisovalerian-ester . . . .	3.54	0.22	0.80	4.56	4.596

Zur Gewinnung der Fractionstabellen mussten naturgemäss grössere Mengen verwandt werden. Zur Erzielung der höchstmöglichen Ausbeute wurde hier bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, wozu die in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten (Colonne I)

genügten. Es kamen zur Einwirkung je 10.8 g Natriummethylat, in 70 ccm Ligroin suspendirt. Der Bromfettsäureester (2 Mol.-Gew.) wurde durch das Rohr des Rückflusskühlers in feinem Strahl einfließen gelassen und nach Beendigung der freiwilligen, meist am Aufwallen leicht erkennbaren Reaction im Wasserbad gekocht. Als neutrale Reaction eingetreten war, wurde das erkaltete Reactionsgemisch unter Zuhilfenahme von absolutem Aether filtrirt. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen gewogen (Colonne II). Er bestand aus Bromnatrium und organischem Natriumsalz. Die directe Bestimmung des Bromgehaltes ergab die in Colonne III aufgeföhrten Procente. Die Berechnung der Umsetzung aus den Werthen der Colonnen II und III führte zu ähnlichen Zahlen, wie bei den oben mitgetheilten Versuchen. Die manchmal auftretende, grössere Differenz erklärt sich daraus, dass die Salze (Colonne II) sich natürlich nicht ganz ohne Zersetzung an der Luft trocknen liessen. — Ausser den oben aufgeföhrten Estern wurde hier auch der  $\alpha$ -Bromessigsäureäthylester angewendet, der sich indess den höheren Homologen vollständig anschloss.

Die ätherischen Ligroinfiltrate wurden zunächst im Wasserbad von den Lösungsmitteln befreit, dann als »Rohöl« gewogen und schliesslich einer fractionirten Destillation unterworfen.

Theorie:	I. Zeit	II.	III.	IV.	Fractions-Tabelle
		20.6	77.7	100	
$\alpha$ -Bromessigsäure-äthylester	20'	20.8 19.76	69.2 69.8	90 86.2	a b
Brompropionsäure-äthylester	30'	20.22 20.70	68.05 69.98	86.1 90.5	c d
Brombuttersäure-äthylester	30'	19.9 21.7	69.85 69.72	84.7 94.5	e f
Bromisobuttersäure-äthylester	45'	21.7 21.1 20.76	66.66 67.32 66.99	90.4 88.7 86.2	g h i
Bromovaleriansäureäthylester	60'	21.2 21.8	66.40 67.20	88.5 91.6	k l

Nach den obigen Darlegungen mussten die Hauptaktionen aus einem Gemisch der Methoxyfettsäureester und der nicht in Reaction getretenen  $\alpha$ -Bromfettsäureester bestehen, deren Trennung nicht möglich war. Die folgenden Bestimmungen des Bromgehalts zeigen, dass in der That die betreffenden Fractionen einen niedrigeren Bromgehalt, als das Ausgangsmaterial aufwiesen.

Fractionen:	Proc. Br	Proc. Br	Proc. Br	statt Proc. Br
150—155°	a) 37.3	b) 32.0	—	47.8
165—170°	c) 29.8	—	—	44.2
155—160°	e) 21.8	f) 23.5	—	41.0
170—175°	g) 28.5	h) 28.0	i) 29.0	41.0
175—180°	k) 24.7	—	—	38.3
	l) 29.8	—	—	38.3

Die destillirbaren Antheile vertheilen sich folgendermaassen auf die einzelnen Siedeintervalle:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
mm	743	763	751	766	750	756	764	764	737	765	765
100—105°	1.06	0.88	3.55	1.87	1.40	1.55	1.19	1.60	2.05	1.02	1.17
105—110°	1.19	0.81	2.88	1.42	1.39	1.56	1.02	1.47	1.78	1.07	1.18
110—115°	1.72	0.82	2.84	1.16	1.58	1.59	1.20	1.53	2.20	1.15	1.25
115—120°	0.84	0.60	2.41	1.36	1.48	1.63	1.17	1.56	1.15	1.06	1.00
120—125°	0.82	0.81	1.54	1.47	1.24	1.31	1.15	1.31	1.26	0.81	1.17
125—130°	0.97	0.60	1.59	1.50	1.04	1.05	1.10	1.22	0.98	1.00	0.89
130—135°	1.24	0.75	1.70	1.70	1.11	0.99	0.95	1.24	1.48	0.87	0.97
135—140°	1.17	0.95	2.02	1.40	0.91	1.04	1.69	1.39	1.65	1.11	1.97
140—145°	1.00	1.66	3.13	3.64	1.00	1.10	1.61	1.89	2.58	0.89	1.10
145—150°	12.49	6.32	6.19	8.30	1.34	1.12	4.24	4.04	5.20	1.05	1.15
150—155°	17.80	23.24	22.30	25.31	2.60	1.80	11.90	10.66	14.14	1.56	1.55
155—160°	2.78	3.41	4.37	4.65	3.86	3.69	14.91	14.87	13.94	2.17	2.20
160—165°	0.72	0.27	0.58	1.65	16.67	13.02	3.77	3.25	3.25	2.96	2.68
165—170°	0.80	0.72	0.67	—	18.78	23.35	0.89	—	0.77	7.58	6.78
170—175°	1.05	0.50	—	—	5.36	7.16	—	—	—	12.64	10.32
175—180°	—	3.94	—	—	1.17	1.63	—	—	—	12.06	14.57
180—185°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.65	8.32
185—190°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.25	2.21
Summa	45.65	45.28	55.61	55.40	60.93	63.59	46.79	46.03	52.43	60.90	59.47
Rückstand	3.39	4.41	2.3	3.2	2.82	3.30	3.69	4.2	2.52	2.8	2.88
Verlust	2.88	2.71	1.18	0.94	2.70	1.85	0.91	1.37	3.40	1.82	3.64
Rohöl	51.92	53.40	59.09	59.54	66.45	68.74	51.39	51.60	58.35	65.52	65.99
Theorie	59.70	59.70	64.2	64.21	70.20	70.20	70.2	70.2	70.2	74.2	74.2
Differenz	7.87	6.30	4.11	4.86	3.75	1.46	[18.81	18.60	11.55]	8.68	8.21

Die aus den Fractionstabellen construirbaren Curven zeigten das erwartete Bild: je ein ausgeprägtes Maximum, bzw. zwei dicht auf einander folgende Maximalpunkte. Weder deutet ein nennenswerther Vorlauf auf die Bildung von ungesättigtem Ester, noch finden sich solche in polymerer Form in den Rückständen. Letztere sowohl, als die »Verluste« bewegen sich durchaus in den normalen Grenzen. Die »Differenzen« der Rohöle gegenüber der Theorie sind auf die beim Filtriren unvermeidlichen Verluste zurückzuführen. Sie sind verhältnismässig gross beim »-Bromisobuttersäureester, von dessen Reactionsproduct mithin mehr, als bei den anderen Estern im »Salz«

als schwer auswaschbar zurückgeblieben sein muss. Analoge Versuche stimmen, wie die obige Tabelle zeigt, in genügender Weise untereinander überein, sodass sich auch hier, wie bei den früher beschriebenen Verkettungen des Malonesters, Acetessigesters und der aromatischen Basen, die angewandte Methode zur Illustrirung des Verkettungsverlaufs als brauchbar erwiesen hat.

Die Herren Dr. E. Bernhard und stud. Dsenne haben mich bei den obigen Versuchen auf das Beste unterstützt.

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

#### XXXVII. Natriumäthylat und Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In derselben Weise, wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben, wurden zunächst die Umsetzungen von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (13.6 g) im trocknen Zustand in Ligroïnsuspension mit den fünf  $\alpha$ -Bromfettsäureestern (2 Mol.-Gew.) quantitativ durchgeführt. Die Prozentzahlen des Bromaustritts waren nach Eintritt neutraler Reaction die folgenden (Versuche des Hrn. stud. v. Schilling):

I. $\alpha$ -Bromessigester	(30 Minuten)	a) 92.13 pCt.	b) 88.06 pCt.
II. $\alpha$ -Brompropionester	(30    »    )	a) 75.71    »	b) 78.20    »
III. $\alpha$ -Brombutterester	(60    »    )	a) 81.57    »	b) 85.47    »
IV. $\alpha$ -Bromisobutterester	(90    »    )	a) 73.05    »	b) 73.34    »
V. $\alpha$ -Bromisovalerianester	(160    »    )	a) 88.45    »	b) 87.37    »

Das erreichbare Maximum liegt hier im Allgemeinen etwas tiefer (73–92 pCt.), als bei Natriumäthylat (85–95 pCt.), ebenso war zur Erzielung neutraler Reaction längeres Erhitzen erforderlich. Wie die Umsetzungszahlen der Controllversuche genügende Uebereinstimmung zeigen, so war diese auch bei dem Vergleich der entsprechenden Fractionsmengen zu ersehen. Ich beschränke mich daher in der folgenden Tabelle auf die Angabe je eines Destillationsergebnisses und füge als Illustration für den Verlauf bei Verwendung nur eines Mol.-Gew. Bromfettsäureester die erhaltenen Mengen hinzu.

Brombestimmungen einzelner Fractionen ergaben folgende Zahlen:

#### Ausgangsmaterial

I. Sdp. 155–160° (2 Mol.)	36.73 pCt.	47.89 pCt.
II.    »    155–160° (2    »    )	34.45    »	44.20    »
III.    »    170–175° (2    »    )	32.08    »	41.02    »
IV.    »    155–160° (2    »    )	32.03    »	41.02    »
»    155–160° (1    »    )	10.19    »	41.02    »
»    160–165° (1    »    )	10.99    »	41.02    »
V.    »    175–180° (2    »    )	22.43    »	38.30    »
»    180–185° (2    »    )	30.85    »	38.30    »
»    170–175° (1    »    )	15.12    »	38.30    »