

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 α -Bromfettsäureestern (2 Mol.-Gew.) quantitativ durchgeführt. Die Prozentzahlen des Bromaustritts waren nach Eintritt neutraler Reaction die folgenden (Versuche des Hrn. stud. v. Schilling):

I. α -Bromessigester	(30 Minuten)	a) 92.13 pCt.	b) 88.06 pCt.
II. α -Brompropionester	(30 »)	a) 75.71 »	b) 78.20 »
III. α -Brombutterester	(60 »)	a) 81.57 »	b) 85.47 »
IV. α -Bromisobutterester	(90 »)	a) 73.05 »	b) 73.34 »
V. α -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 »

Wie beim Methylest traten also auch hier als Hauptfractionen Gemische der Verkettungsproducte mit dem Ausgangsester auf.

Mol.	I		II		III		IV		V	
	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1
mm	744	759	758	762	763	763	761	765	770	770
100—105°	0.52	0.85	1.29	0.85	1.12	0.56	1.31	1.17	0.96	0.83
105—110°	0.34	0.53	0.97	0.71	1.16	0.65	1.05	0.80	0.82	0.78
110—115°	0.32	0.44	0.94	0.54	0.99	0.48	1.06	0.76	1.01	0.77
115—120°	0.21	0.32	0.94	0.62	1.08	0.53	1.20	1.06	0.95	0.69
120—125°	0.47	0.32	1.01	0.64	1.12	0.41	0.96	1.05	0.81	0.76
125—130°	0.24	0.22	0.97	0.41	1.00	0.40	1.12	0.93	0.92	0.73
130—135°	0.18	0.14	1.19	0.56	0.82	0.18	1.10	1.03	0.79	0.54
135—140°	0.21	0.36	1.24	0.47	0.79	0.28	1.32	1.36	0.62	0.58
140—145°	0.38	0.10	1.60	0.87	0.82	0.41	1.53	1.26	0.50	0.75
145—150°	0.60	0.59	3.25	1.40	1.19	0.20	2.29	1.73	0.64	0.73
150—155°	5.51	6.55	10.24	9.80	1.50	0.30	3.65	3.34	0.84	0.68
155—160°	23.54	2.60	34.45	1.51	1.86	0.63	14.00	3.62	1.04	0.82
160—165°	1.81	—	1.36	—	2.85	2.00	12.35	3.50	0.98	1.82
165—170°	1.11	—	—	—	9.79	6.94	2.00	1.56	2.28	2.22
170—175°	—	—	—	—	33.99	1.54	—	—	5.66	5.34
175—180°	—	—	—	—	1.21	—	—	—	10.37	2.42
180—185°	—	—	—	—	—	—	—	—	17.74	3.05
185—190°	—	—	—	—	—	—	—	—	4.76	0.88
Summa	35.39	13.02	59.45	18.38	61.29	15.56	44.94	22.17	42.69	24.39
Rückstand	3.47	2.32	2.47	1.50	3.75	2.30	2.12	2.17	2.68	2.31
Verlust	1.67	5.00	1.33	1.84	3.73	1.83	2.98	1.47	0.25	0.44
Rohöl	40.53	20.34	63.25	21.72	68.77	19.69	50.04	25.81	55.62	27.14
Theorie	63.00	28.00	67.00	30.00	73.00	33.30	73.00	33.00	77.00	35.00
Differenz	22.47	7.66	3.75	8.38	4.23	13.61	22.96	7.19	21.38	7.86

Die bisweilen zu Tage tretenden grösseren Abweichungen zwischen »Rohöl gefunden und berechnet« sind zumeist darauf zurückzuführen, dass die Trennung der Ester von dem Bromnatrium und dem organischen Natriumsalz nicht ganz quantitativ durchführbar war.

Die Fractionscurven, auf deren Wiedergabe ich hier verzichte, zeigten ganz analogen Verlauf in Bezug auf die fünf Bromfettsäureester und ähneln vollständig den für die Verkettung mit Natriummethylat erhaltenen: keine Zersplitterung in Nebenfractionen, kein Vorlauf. Auch die Ziffern für »Rückstände«, »Verluste« bewegen sich in den normalen Grenzen. Nur die Differenzen zwischen »Theorie« und »Rohöl« zeigen grössere Schwankungen; insbesondere wird offenbar der Bromessig-, Bromisobutter- und Bromisovalerian-Ester von den gebildeten organischen Natriumsalzen stärker zurückgehalten und entgeht so besonders bei der Anwendung von 2 Mol.-Gew. Bromfettsäureester manchmal dem Auswaschen. Dies dadurch auszugleichen, dass man mehr Waschmittel (Aether) nimmt, erscheint unzulässig, da die Brom-

fettsäureester mit Aetherdämpfen theilweise flüchtig sind und daher stets mit derselben Menge Aether operirt werden musste.

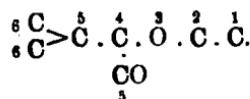
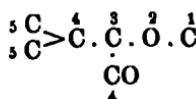
Das Verhältniss zwischen den einzelnen Umsetzungsproducten wurde in der in der vorigen Abhandlung für Natriummethylat genau beschriebenen Weise ermittelt und lieferte die in den folgenden Tabellen enthaltenen Werthe nach einstündigem Kochen in Ligroinsuspension.

Verwendet:			Erhalten in Procenten:			
	Mol.	g Na	NaBr	NaO.C ₆ H ₅	NaO.CO (a, b) CBr	NaO.CO C ₆ H ₅ O.C(a, b)
<i>α</i> -Brompropionsäureester	1	1.218	87	0	0	13
<i>α</i> -Brombutter-säureester	1	1.205	84	1	0	15
	2	1.193	83	0	0	17
<i>α</i> -Bromisobutter-säureester	1	1.244	82	1	0	17
	2	1.189	81	0	0	19
<i>α</i> -Bromisovaleriansäureester	1	1.209	74	1	2	23

Die Bestimmung des Broms ergab folgende Vertheilung:

	NaBr	NaO.CO.C.Br (a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ .C.Br (a, b)	Summe	An- gewendet
α-Brompropionester	8.69	0	0.704	4.394	4.419
α-Brombutterester	3.52	0.01	0.768	4.298	4.307
α-Bromisobutterester	3.56	0.02	0.912	4.492	4.53
α-Bromisovalerianester	3.10	0.10	1.06	4.20	4.25

Der Vergleich mit den beim Methylat in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Tabellen zeigt, dass auch hier der α -Bromoisovaleriansäureäthylester in der Verkettungszahl zurückbleibt und die relativ höchste Menge an versetztem Verkettungsproduct aufweist. Diese Gebilde müssten daher im Sinne meiner dynamischen Hypothese als »ungünstige« angesehen werden. Merkwürdiger Weise treten gerade hier die bei Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten als »collidirende« erkannten »kritischen Positionen« 1:5 bzw. 1:6 auf!



Wesentlich anders gestaltete sich das Verhältniss der vier höheren α -Bromfettsäureester (Bromessigsäureester wurde nicht verwendet) als die Umsetzungen in alkoholischer Lösung vorgenommen wurden.

Hr. Szlieve hat dabei folgende Beobachtungen gemacht. Je 4.6 g Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, wurden mit je 1 Mol.-Gew. Bromester so versetzt, dass der Ester in ununterbrochenem Strahl zur Natriumäthylatlösung floss. Da Letztere sofort ins Sieden kam, wurde entsprechend gekühlt. Die Flüssigkeit zeigte stets 83—85°, der Dampf 80°. Die nach Beendigung der freiwilligen Reaction noch mittels Phenolphthalein hervorgerufene Röthung entsprach nur einer minimalen Alkalinität. Um das ausgefallene Bromnatrium vom Ester zu trennen, wurde theils direct filtrirt, theils erst nach Zusatz von Aether. Die dabei beobachteten Unterschiede waren nicht bedeutend.

Ausbeuten:

- I. α -Brompropionsäureäthylester, II. α -Brombuttersäureäthylester,
 III. α -Bromisobuttersäureäthylester, IV. α -Bromisovaleriansäureäthylester.

	I.	II.	III.	IV.
Verwendete Ester-Gramme . . .	36.20	39.0	39.00	41.80
Erhaltenes Bromnatrium (soll 20.6 g)	19.25	19.24	—	19.14
Mittels Aether getrennt . . .	19.60	19.46	19.05	19.75
Verluste bei der Trennung in Procent	5.5	6.9	0.6	5.2

Das bei 110° getrocknete Bromnatrium erwies sich als 98—99.5-procentig. Die Umsetzungen hatten mithin in allen vier Fällen 94—95 pCt. betragen, waren also höher, als mit trocknem Natriumäthylat (72—93 pCt. s. o.)

Die zuerst von 10 zu 10°, dann von 5 zu 5° durchgeführte Rectification der Rohester ergab zuletzt folgendes Bild:

	I	II	III		I	II	III
79—85°	25.55	34.35	39.71	145—150°	0.86	0.71	0.98
85—90°	7.18	0.51	0.58	150—155°	1.82	0.86	1.28
90—95°	0.20	0.02	0.21	155—160°	18.72	1.30	8.06
95—100°	0.16	0.06	—	160—165°	1.71	1.36	1.71
100—105°	0.13	0.13	0.17	165—170°	—	14.62	1.16
105—110°	0.15	0.10	0.06	170—175°	—	3.04	1.44
110—115°	—	0.25	0.05	175—180°	—	—	4.10
115—120°	0.03	0.30	—	180—185°	—	—	2.06
120—125°	0.11	0.14	0.08	Rückstand	0.68	0.55	—
125—130°	—	0.38	0.13	Summe	59.91	60.44	64.24
130—135°	—	0.52	0.41	Verlust	1.04	1.32	0.44
135—140°	0.30	0.45	0.50	Rohöl	60.95	61.76	64.68
140—145°	0.26	0.79	1.05				

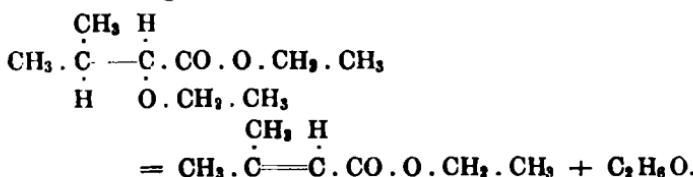
Hieraus ergibt sich, dass Brompropionester nur ein Product: Aethermilchsäureäthylester (Sdp. 155°), hier 155—160°: 18.72 g;

Brombutterester ebenso nur Aethoxybuttersäureester (Sdp. 168.5), hier Sdp. 165—170°: 14.62 g geliefert hatten. Der α -Bromisovalerianester aber hatte zwei Körper ergeben:

Dimethylacrylsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Sdp. 152°),
hier 155—160°: 8.06 g.

α -Aethoxyisovalerianester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}.\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ (Sdp. 179°)
hier 175—180°: 4.10 g.

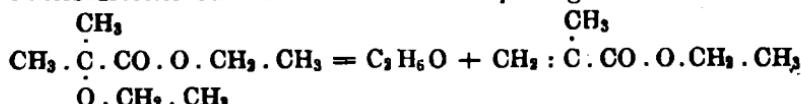
Besondere Versuche ergaben, dass die Bildung des ungesättigten Esters zurücktritt, wenn man die Umsetzung bei niederer Temperatur vornimmt, ferner dass der Aethoxyester bei häufiger Destillation unter Alkoholabspaltung in den Dimethacrylester übergeht, ohne dass Letzterer Polymerisation zeigte.



In obiger Tabelle fehlen die Zahlen für α -Bromisobuttersäureäthylester (II). Letztere konnten nicht zum directen Vergleich herangezogen werden, da die Polymerisation des Methacrylsäureesters störend wirkte. Als der in oben beschriebener Weise von Bromnatrium befreite Rohester an der Luft destillirt wurde, trat bei 120—124° (Sdp. des einfachen Methacrylsäureäthylester), überhaupt keine Fraction auf. Der α -Aethoxyisobuttersäureäthylester ging in der Hauptmenge zwischen 165—170°, statt bei 155°, über. Die diese Erscheinung verursachende Polymerisation des Methacrylesters beginnt etwas oberhalb 90°. Es scheidet sich eine gallertartige, anfangs durchscheinende, bei höherer Temperatur undurchsichtig werdende, schmutzig gelbliche Masse aus. Um diese vollständig zur Abscheidung zu bringen, wurde bis 130° erhitzt, dann das Oel von der Gallerte durch Filtern und Abpressen getrennt und das klare Oel destillirt:

80—150°: 1.72 g	165—170°: 2.63 g
150—160°: 1.52 ,	170—173°: 2.43 ,
160—165°: 1.10 ,	—

Beim Siedepunkt des Methacrylesters ging nichts über. Im Kolben aber hinterblieb auf's Neue die polymere Form. Es handelte sich nun noch darum, zu eruiren, ob der hier gefundene α -Aethoxyisobuttersäureester bei der Destillation eine Spaltung erleidet:



und unter welchen Umständen die Polymerisation des erwarteten Methacryesters verhindert werden kann.

Folgende Versuche geben hierüber Auskunft:

A) Nach erfolgter Reaction wurde der Alkohol aus dem Wasserbade destillirt (Flüssigkeitstemperatur 93—95°), der Rest im Vacuum destillirt. Während der Reaction fand kein Verlust durch Gasentwicklung statt. Der Rohester betrug 27.49 g aus 40 g Bromisobutterester. Hiervon destillirten unterhalb 70° (Dampftemperatur): 18.27 g. Der Rückstand (polymere Methacrylester) betrug 8.45 g. Das Destillat ergab bei rascher Rectification unter Luftdruck:

80 — 85° : 5.89 g	160 — 170° : 4.39 g
85 — 90° : 0.22 »	170 — 175° : 2.01 »
90 — 125° : 0.66 »	Rückstand : 1.23 »
125 — 130° : 0.81 »	Verlust : 0.30 »
130 — 140° : 0.74 »	Summe 18.27 g
140 — 160° : 2.02 »	

Bei wiederholter Destillation zeigte das Thermometer im Dampfe stets 80° an, auch als die höheren Fractionen eingegossen waren. Der Siedepunkt des Methacryesters 120 — 124° wurde immer deutlicher in den Fractionen beobachtet. Es trat ferner stets auf's Neue Gallertbildung ein. Der Versuch zeigte somit, dass der α -Aethoxyisobuttersäureester die oben in der Gleichung gegebene Spaltung erleidet und dass der primär entstehende Methacrylester sich theilweise polymerisiert.

B) Umsetzung unterhalb 84°, Abdestilliren des Alkohols im Vacuum.

Rohester: flüchtig 37.64 g, Rückstand: 6.21 g.

Rectification im Vacuum: 1. Hauptmenge bei 43°; 2. bei 63° unter 22 mm Druck. Der im flüchtigen Rohester noch vorhandene Alkohol war ein Mal durch Waschen mit Wasser, das andere Mal durch Dialyse entfernt worden. Die 1. Fraction war Methacrylester, sie polymerisierte sich beim Stehen im Sonnenlicht nach 3 Tagen, im Dunkeln nach 3—4 Wochen. Anwesenheit von Alkohol und von Aethoxyisobuttersäureester (2. Hauptfraction) verzögert die Polymerisation. Wasser polymerisiert bei etwa 85°.

C) Umsetzung unterhalb 70°. Trennung des Alkohols durch Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging der Rohester ohne Polymerisation über (21 mm) und ergab die sub B) erwähnten zwei Hauptfractionen in dem annähernd bestimmten Verhältniss 1 (Methacryl-) zu 3 (Aethoxyisobuttersäure-Ester).

Aus dem Mitgetheilten und mehreren anderweitigen, hier nicht besonders zu erwähnenden Beobachtungen ergab sich, dass die Um-

setzung von Natriumäthylat mit α -Bromisobuttersäureäthylester primär normal verläuft, dass aber höhere Temperatur (in alkoholischer Lösung) den Zerfall des normalen Verkettungsproductes in Alkohol und Methakrylsäureäthylester, sowie die Polymerisation des Letzteren veranlasst.

267. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XXXVIII. Natrium-Propylat sowie -Isopropylat und α -Bromfettsäureester.

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

Zur Umsetzung des auf gewöhnlichem Wege bereiteten, im Vacuum zum constanten, der Theorie entsprechenden Gewicht erhitzten Natrium-normalpropylats wurden je 16.4 g mit 70 ccm Ligroin und den vier α -Bromfettsäureestern in Reaction gebracht. Die Umsetzung vollzog sich stürmischer, als beim Methylat und Aethylat und war für Propion-, Butter-, Isobutter-Ester nach halbstündigem Erwärmen, bei Isovalerianester jedoch erst nach fünfsvierstündigem Kochen beendet (neutral gegen Phenolphthalein). Um gute Zahlen zu erhalten, ist es nöthig, das Natriumpropylat stets frisch zu bereiten, dasselbe nach dem Abdampfen im Vacuum erkalten zu lassen und beim Pulverisiren möglichst jede Feuchtigkeit auszuschliessen. Das bei der Reaction gebildete Salz war nach dem Abfiltriren des Esters nicht wie in den früheren Fällen krystallinisch, sondern zähe, es wurde daher auf die Trennung durch Filtration verzichtet, das Reactionsproduct im Scheide-trichter mit Aether verdünnt, dann das ausgeschiedene Salz in Wasser gelöst und der Bromgehalt desselben durch Titration nach Volhard ermittelt. Die Aether-Ligroin-Lösung des Esters wurde mit Natriumsulfat getrocknet und wie üblich (s. die Tabelle) rectificirt.

Die Umsetzungszahlen waren die folgenden:

		Br	Na Br	Umsetzung
I. α -Brompropionsäureäthylester	2 Mol.	11.22 pCt.	14.44 g	70.09 pCt.
	1 "	11.32 "	14.58 *	70.77 "
II. α -Brombuttersäureäthylester	2 "	11.42 "	14.71 *	71.65 "
	1 "	11.30 "	14.13 *	68.59 "
III. α -Bromisobuttersäureäthylester	2 "	11.36 "	14.63 "	71.02 "
	1 "	10.63 "	13.29 "	64.51 "
IV. α -Bromisovaleriansäureäthylester	2 "	11.35 "	14.61 *	70.92 "
	1 "	11.59 "	14.93 *	72.48 "

Diese Umsetzungszahlen zeigen unter sich keine grösseren Unterschiede, als solche durch die Versuchsfehler bedingt sind, stehen aber hinter den früher mitgetheilten zurück: