

setzung von Natriumäthylat mit  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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. $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester	2 Mol.	11.22 pCt.	14.44 g	70.09 pCt.
	1 "	11.32 "	14.58 *	70.77 "
II. $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester	2 "	11.42 "	14.71 *	71.65 "
	1 "	11.30 "	14.13 *	68.59 "
III. $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester	2 "	11.36 "	14.63 "	71.02 "
	1 "	10.63 "	13.29 "	64.51 "
IV. $\alpha$ -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:

	Methylat	Aethylat	Propylat
2 Mol. Ester	85—95 pCt.	73—92 pCt.	70—72 pCt.

Die aus den folgenden Zahlen construirten Fractionscurven zeigen gegenüber denen des Natriumäthylates keine qualitativen, sondern nur quantitative Unterschiede.

Mol.	I		II		III		IV	
	2	1	2	1	2	1	2	1
mm	742	770	775	770	770	766	770	766
100—105°	0.70	0.72	0.80	0.42	1.08	1.11	0.53	0.35
105—110°	0.54	0.90	0.85	0.56	1.15	0.78	0.76	0.48
110—115°	0.63	0.60	0.82	0.51	1.23	0.59	0.48	0.30
115—120°	0.58	0.51	0.56	0.48	1.17	0.39	0.60	0.30
120—125°	0.65	0.56	0.80	0.93	1.41	0.49	0.60	0.48
125—130°	0.56	0.38	0.54	0.32	1.21	0.46	0.66	0.30
130—135°	0.54	0.70	0.67	0.32	1.33	0.39	0.63	0.31
135—140°	0.53	0.54	0.66	0.43	1.82	0.32	0.60	0.31
140—145°	0.50	0.36	0.77	0.40	1.40	0.31	0.63	0.20
145—150°	0.76	0.84	0.79	0.18	1.79	0.27	0.56	0.54
150—155°	1.27	0.45	0.89	0.10	2.30	0.45	0.74	0.19
155—160°	2.30	0.54	1.12	0.11	3.93	0.69	0.66	0.17
160—165°	7.15	0.79	1.25	0.07	8.78	1.49	1.00	0.25
165—170°	12.52	3.20	2.46	0.16	17.70	2.56	1.07	0.99
170—175°	5.20	3.73	5.52	0.28	8.45	4.00	1.66	0.72
175—180°	1.19	1.20	14.38	1.28	3.02	2.16	3.07	1.28
180—185°	0.30	0.68	19.84	3.82	1.16	1.47	8.70	3.20
185—190°	—	—	4.09	7.26	—	—	16.66	2.21
190—195°	—	—	1.42	3.70	—	—	15.21	1.60
195—200°	—	—	—	3.04	—	—	2.04	—
Summa	35.92	16.20	58.13	24.37	58.93	17.93	58.86	16.50
Rückstand	3.78	1.54	2.51	3.06	2.10	1.84	2.08	1.27
Verlust	4.07	2.80	2.72	3.44	2.69	1.89	2.16	1.77
Rohöl	43.77	20.54	63.36	30.87	63.72	21.66	63.10	19.54
Theorie	69.80	32.80	75.80	35.80	75.80	35.80	79.80	37.80
Differenz	26.03	12.26	12.44	4.93	12.08	14.14	16.70	18.26

Brombestimmungen wurden von folgenden Hauptfractionen gemacht:

	I	II	III
Theorie:	47.89 pCt.	41.02 pCt.	41.02 pCt.
165—170° (2 Mol.)	35.13	175—180° (2 Mol.)	31.74
165—170° (1 Mol.)	24.07	180—185° (2 Mol.)	33.90
170—175°	23.91	185—190° (1 Mol.)	17.22

Die Zahlenwerthe für »Rückstände«, »Verluste« und »Differenzen« bewegen sich in denselben Grenzen wie bei Methyl- und Aethyl-Alkohol, geben also zu besonderer Besprechung keine Veranlassung. Die Curvenbilder zeigen ein normales Ansteigen, als bei Isopropylat, bei letzterem treten kleinere Theilmaxima im Vorlauf auf.

Die Umsetzungen nach einstündigem Kochen zeigen folgende Vertheilung des Natriums bezw. Broms, in der gleichen Weise wie bei Natrium-Methylat und -Aethylat ermittelt.

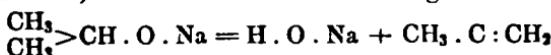
Normalpropylat.

Verwendet:			Erhalten in Procenten:			
	Mol.	g Na	NaBr	NaOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NaO.CO (a, b) CBr	NaO.CO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.CO (a, b)
$\alpha$ -Brompropion-ester	1	1.032	84	—	—	16
	2	1.147	80	—	—	—
$\alpha$ -Brombutter-ester	1	1.186	78	2	2	18
	2	1.203	81	1	—	—
$\alpha$ -Bromiso-butterester	1	1.251	83	1.5	2	18.5
$\alpha$ -Bromiso-valerianester	1	1.214	77	3	3	17

Gramm Brom in

	Na Br	NaO.CO.CBr (a, b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O.CO.CBr (a, b)	Summe	Angewendet
$\alpha$ -Brompropionester	3.00	0	0.97	3.97	4.08
$\alpha$ -Brombutterester	3.22	0.08	0.80	4.12	4.18
$\alpha$ -Bromisobutterester	3.62	0.08	0.76	4.46	4.51
$\alpha$ -Bromisovalerianester	3.24	0.13	0.95	4.32	4.47

Das Natriumisopropylat bindet nach de Forcrand<sup>1)</sup> Kry-stallalkohol, der sich nicht leicht durch Erhitzen entfernen lässt, denn der Gewichtsverlust stimmt dabei nicht mit dem berechneten überein. Es hat sich bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass das Iso-propylat beim Erhitzen im Vacuum eine Spaltung erleidet. Die nach längerem Erhitzen auf 200° erhaltene feste Masse gab bei der Titration mit Salpetersäure ( $\frac{n}{10}$ -normal) 49.4, 50.6 pCt. Natrium, während das Natriumisopropylat nur 28.05 pCt. verlangt. Es ist daher anzunehmen, dass sich nach der Gleichung:



Natriumhydroxyd und Propylen bildet (Natrium in Natronlauge: 57.5 pCt). Die Spaltung war indess nicht ganz durchzuführen:

1.3913 g Natrium in Isopropylalkohol gelöst, gaben nach 2 Stunden auf 200° im Vacuum erhitzt: 3.0541 g, nach 6 Stunden 2.9722 g, nach 8 Stunden 2.9717 g, während für Isopropylat 4.9604, für Natrium-hydrat 2.4197 g sich berechnen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 114, 301.

Für die Umsetzung mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern wurde daher so verfahren, dass je 12 g Isopropylalkohol ( $\frac{2}{10}$  Mol.-Gew.) mit 70 ccm Li-groin verdünnt und sodann am Rückflusskühler mit 4.6 g ( $\frac{2}{10}$  Atomgew.) fein geschnittenem Natriummetall versetzt wurden. Nach etwa vierstündigem Erwärmen im Wasserbade war das Metall verschwunden, worauf die berechneten Estermengen zugegossen wurden.

		Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung	
I.	$\alpha$ -Brompropionsäure-	{ 2 Mol.	2 Std.	12.21 g	15.73 g	76.31 pCt.
	äthylester	{ 1 "	2 "	11.95 "	15.39 g	74.70 "
II.	$\alpha$ -Bromisobutter-	{ 2 "	1 "	10.86 "	13.99 g	67.91 "
	säureester	{ 1 "	1 "	11.77 "	13.97 g	67.81 "
III.	$\alpha$ -Bromovalerian-	{ 2 "	1½ "	11.12 "	14.32 g	69.51 "
	säureester	{ 1 "	2 "	10.69 "	13.77 g	66.87 "

Die Umsetzungswerte sind also fast dieselben wie bei Normalpropylat:

I. 75—76 statt 70—71; II. 68 statt 65—71; III. 67—70 statt 71—72 pCt.

Die Differenzen fallen in die Versuchsfehlergrenzen. Die Produkte der Umsetzung aber zeigen ein ganz anderes Bild als bei Normalpropylat:

Mol.	I		II		III	
	2	1	2	1	2	2
mm	766	766	—	765	765	765
100—105°	0.90	0.86		1.22	0.80	0.62
105—110°	1.01	0.68		0.82	0.87	0.57
110—115°	1.01	0.56		1.00	0.72	0.99
115—120°	1.07	0.60		0.30	0.90	0.41
120—125°	1.34	0.60		0.86	0.74	0.88
125—130°	0.90	0.56		0.77	0.70	0.07
130—135°	0.95	0.58		1.05	0.60	0.48
135—140°	1.04	0.58		0.41	0.66	0.38
140—145°	1.24	0.65		0.84	0.66	0.37
145—150°	2.08	0.86		0.91	0.68	0.37
150—155°	3.94	1.20		2.05	0.79	0.30
155—160°	13.85	3.06		2.80	1.00	0.52
160—165°	20.37	5.46		4.03	1.55	0.90
165—170°	2.42	1.16		2.36	2.60	2.89
170—175°	1.06	1.08		—	6.88	2.02
175—180°	—	—		—	7.54	3.22
180—185°	—	—		—	20.79	4.20
185—190°	—	—		—	13.66	2.66
190—195°	—	—		—	1.30	1.50
Summa . . .	53.18	18.44	—	19.42	63.59	23.35
Rückstand . . .	1.58	1.04	—	1.80	2.20	0.72
Verlust . . .	3.83	0.89	—	5.68	1.85	0.32
Rohöl . . .	58.09	20.57	—	26.90	67.64	24.89
Theorie . . .	69.80	32.80	—	35.80	79.80	37.80
Differenz . . .	11.71	12.58	—	8.90	12.16	13.41

## Brombestimmungen:

				Ausgangsester
I. (2 Mol.) Sdp. 155—160°: 32.30 pCt.; Sdp. 160—165°: 33.53 pCt.	44.20 pCt.			
(2 " ) — — → 160—165°: 14.95 "	44.20 "			
II. (1 " ) — — → 160—165°: 20.5 "	41.02 "			
III. (2 " ) " 180—185°: 17.8 "	—	—	38.30 "	
(1 " ) " 180—185°: 18.21 "	—	—	38.30 "	

Bei II ( $\alpha$ -Bromisobuttersäureester) trat folgende Polymerisationserscheinung auf: Als das Bromnatrium im Scheidetrichter mit Aether getrennt und letzterer mit Wasser versetzt wurde, schied sich eine voluminöse gallertartige Masse: Polymethacrylsäureester aus. Dadurch war eine quantitative Bestimmung der Einzelfractionen zwecklos. Bei dem Versuch mit 1 Mol.-Gew. Bromisobutterester wurde das ätherische Filtrat von den Natriumsalzen nicht mit Wasser gewaschen und so blieb dasselbe klar und konnte nach dem Abdestillieren des Aethers fractionirt werden.

Bei III ( $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester) waren nur einige Flocken von polymerisierten Ausscheidungen zu beobachten.

## Umsetzungen nach einstündigem Kochen:

## Natriumisopropylat.

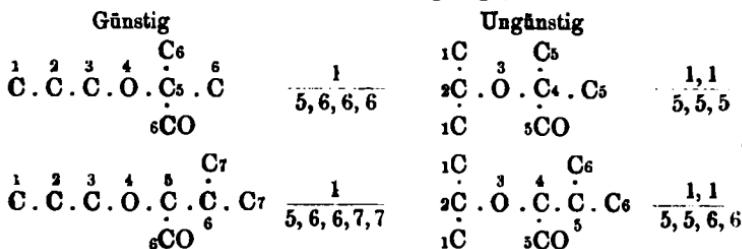
Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	Erhalten in Procenten		
				NaOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NaO.CO (a, b)CBr	NaO.CO C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O.C(a, b)
Brompropionester .	1	1.20	77	1	4	18
Brombutterester .	1	1.30	71	1	3	25
Bromisobutterester .	1	1.20	76	1	1	22
Bromisovalerianester	1	1.30	71	2	4	23

## Brom erhalten in Grammen als

	NaBr	NaO.CO .CBr(a, b)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O.CO .CBr(a, b)	Summa	Verwendet
$\alpha$ -Brompropionester .	3.20	0.17	0.80	4.17	4.24
$\alpha$ -Brombutterester .	3.20	0.14	0.856	4.19	4.23
$\alpha$ -Bromisobutterester .	3.16	0.04	0.98	4.18	4.22
$\alpha$ -Bromisovalerianester	3.20	0.17	1.24	4.61	4.60

Auch bei diesen quantitativen Versuchen trat Polymerisation ein und zwar nur bei der Verwendung von  $\alpha$ -Bromisobutter- und Bromisovaleriansäure-Ester. Man hat hieraus zu schliessen, dass statt der Isopropoxyfettaureester die ungesättigten Ester: Methakryl- bzw.

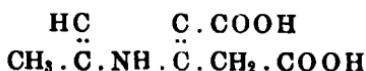
Dimethacrylsäure-Ester entstanden waren. Dieser prägnante Unterschied gegenüber Normalpropyl wird durch folgende Bilder charakterisiert, die den Einfluss der Verzweigung (1) erkennen lassen:



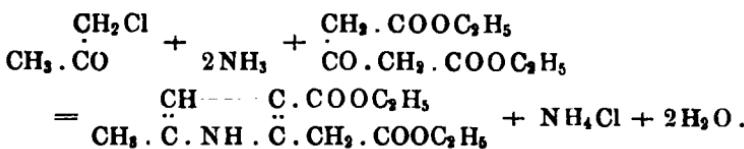
### 268. Franz Feist und W. Molz: Synthese einiger Furfuran-derivate.

(Eingeg. am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Zu Vergleichszwecken sollte ein Pyrrolderivat der Constitution



dargestellt werden und zu dem Ende wurde die Einwirkung von Chloraceton und Ammoniak auf Acetondicarbonsäureester untersucht. Analog der Reaction zwischen Chloraceton, Ammoniak und Acetessigester<sup>1)</sup> war zu erwarten, dass hier folgende Umsetzung stattfände



In der That bilden sich Pyrrolderivate, aber nur in relativ sehr geringerer Menge, einerlei ob 1. das Gemenge von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton mit Ammoniakgas in Aether- oder Chloroform-Lösung oder mit wässrigem Ammoniak, in der Kälte oder im geschlossenen Rohr behandelt wird, oder ob 2. das aus dem Kalium- oder Silber-Salz des Acetondicarbonsäureesters mit Chloraceton zuvor bereitete Condensationsproduct mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf die verschiedenste Weise zur Reaction gebracht wurde. Am glattesten reagiren die drei Agentien nach der ersterwähnten Methode bei Anwendung von Ammoniakgas in der Kälte. Hauptproduct ist indessen

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 28, 1474.