

298. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XXXIX. Die Natriumverbindungen der isomeren Butylalkohole und α -Bromfettsäureester.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Das normale primäre Natriumbutylat,



konnte auf dem gewöhnlichen Weg erhalten werden. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Butylalkohols bei 200° im Vacuum entsprach das Gewicht des festen Butylats dem theoretisch berechneten sehr nahe: 20.18 statt 19.20 g. Das Natriumgehalt, durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -norm. Salpetersäure ermittelt, war im frisch hergestellten Präparat (Theorie 23.95 pCt.) bei Beginn der Versuche 22.98, nach Entnahme der letzten Menge: 22.84 pCt. Der Körper hatte sich also nicht verändert. Zur Umsetzung wurde jedoch 4.6 g Natrium zu je 14.8 g Butylalkohol, der mit je 70 ccm Ligroin verdünnt war, zugegeben und nachdem das Metall verschwunden war ($8\frac{1}{2}$ Stdn. im Kochen) mit den entsprechenden Mengen der α -Bromfettsäureester wie früher umgesetzt.

		Neutral	nach Br	NaBr	Umsetzung	
I. α -Brompropionester	(2 Mol.)	1,2 Std.	13.74	17.20	83.49 pCt.	a
	"	"	13.02	16.76	81.36	b
	(1 Mol.)	"	12.54	16.15	78.20	c
II. α -Bromisobutterester	(2 Mol.)	"	13.71	17.14	83.25	d
III. α -Bromisovalerianester	(1 Mol.)	2 Stdn.	14.37	18.50	89.84	e

Bei II. trat, sobald zur Trennung des Bromnatriums das Reactionsproduct mit Wasser versetzt wurde, Polymerisation ein. Es war also reichlich Methakrylester entstanden und die quantitative Fractionirung zwecklos.

Die Umsetzung nach einstündigem Kochen gab folgendes Verhältniss:

Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₄ H ₉	NaO.CO (a, b) C Br	NaO.CO C ₄ H ₉ O.C(a, b)
Brompropionester	1	1.023	85.5	1.5	1	12
Brombutterester	1	1.26	81	8	3	8
Bromisobutterester	1	1.085	86	1	2	11
Bromisovalerian- ester	1	1.25	86	8	3	3

Brom erhalten in Gramm als:

	Na Br	NaO.CO. C Br (a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ . C Br (a, b)	Summe	Ver- wendet
α -Brompropionester	3.04	0.05	0.44	3.53	3.62
α -Brombutterester	3.56	0.14	0.74	4.44	4.53
α -Bromisobutter- ester	3.24	0.09	0.56	3.89	3.89
α -Bromisovalerian- ester	3.72	0.14	0.16	4.02	4.00

Die Fractionsausbeuten bei Brompropion-(I)- und Bromisovalerian-(III)-Ester waren folgende:

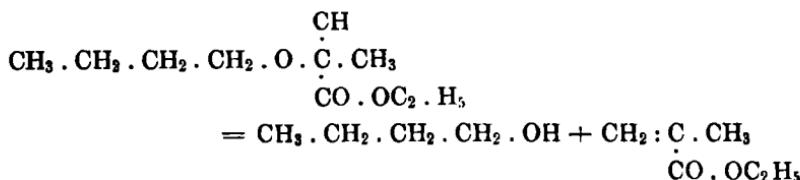
	mm	I		III	
		a	b	c	e
	763	763	765	760	
100—105°	1.67	1.70	2.25	1.67	
105—110°	1.53	1.32	1.59	1.39	
110—115°	1.52	1.53	1.46	1.20	
115—120°	1.48	1.46	1.22	1.17	
120—125°	1.59	1.29	0.90	1.09	
125—130°	1.15	1.42	0.72	0.88	
130—135°	1.40	1.49	0.78	0.60	
135—140°	1.45	1.54	0.60	0.83	
140—145°	1.90	1.11	0.47	0.76	
145—150°	1.50	1.22	0.44	0.73	
150—155°	1.62	1.80	0.59	0.61	
155—160°	2.30	2.29	0.47	0.63	
160—165°	3.01	3.19	0.55	0.70	
165—170°	4.77	5.86	0.46	0.67	
170—175°	9.50	8.28	0.91	0.93	
175—180°	4.55	6.22	1.63	1.04	
180—185°	5.31	5.67	1.86	1.99	
185—190°	6.22	4.54	2.77	1.62	
190—195°	4.32	3.94	1.98	2.60	
195—200°	5.69	2.08	2.63	4.30	
200—205°	1.23	1.38	2.63	5.30	
205—210°	1.27	—	1.79	2.99	
210—215°	—	—	—	2.50	
215—220°	—	—	—	1.55	
220—225°	—	—	—	2.00	
Summe	65.48	59.75	30.76	34.75	
Rückstand	7.04	2.77	1.49	2.31	
Verlust	0.12	3.20	2.21	1.00	
Rohöl	67.64	65.72	34.40	43.06	
Theorie	72.60	72.60	35.6	40.60	
Differenz	4.96	6.88	1.20	+2.46	

Brombestimmungen:

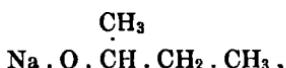
				Ausgangsester
I. a	Sdp. 170—175°: 29.87 pCt.; 190—195°: 27.15 pCt.			44.2 pCt.
b	» 30.14 » » 27.6 »			»
c	» 185—190°: 12.59 »			»
e	» 205—210°: 12.32 »			38.30 pCt.

Auch hier tritt bei der Combination mit α -Bromisovalerianester etwas Dimethakrylester auf, wenigstens zeigte das Rohöl einer Portion beim Stehen im Sonnenlicht Polymerisation, was später noch genauer quantitativ aufgeklärt werden soll.

Natriumbutylat ist mithin die erste Verbindung eines normalen primären Alkohols, die auch in Ligroïnsuspension zur Abspaltung von Alkohol führt:



Das secundär-normal Natriumbutylat,



konnte nach beiden Methoden erhalten werden. Im Vacuum bei 180° vom überschüssigen Alkohol befreit, ergaben 1.1876 g Natrium: 4.9569 g (ber. 4.9148 g) Butylat mit 23.87 pCt Na (ber. 23.95 pCt.). Hier trat aber nicht die Spaltung wie beim Natriumisopropylat ein. Die Natriumverbindung unterschied sich jedoch von der isomeren des primären und des tertiären Butylalkohols dadurch, dass sie stark braun gefärbt war, während die letzteren weiss sind und erst allmählich braun werden.

Zu den Umsetzungen mit den Bromestern wurde das Metall in dem mit Ligroïn verdünnten Alkohol (ber. Menge) aufgelöst, wozu bei 4.6 g Natrium 7-stündig Kochen erforderlich war.

Die Einwirkung I bei gewöhnlicher Temperatur war stürmisch, sodass Anfangs gekühlt werden musste.

		Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung:
I. α -Brompropionester	(1 Mol.)	1 $\frac{1}{2}$ Std.	14.61	18.81	91.3 pCt. a
II. α -Bromisobutterester	(1 Mol.)	»	11.71	15.08	73.24 » b
	(2 Mol.)	»	13.27	17.08	82.95 » c

Das bei IIb erhaltene Reactionsproduct konnte wegen eintretender Polymerisation nicht rectifiziert werden. Von den beiden anderen wurden folgende Fractionen gewogen:

mm	a		c		mm	a		c		mm	a		c	
	775	765	775	765		775	765	775	765		775	765	775	765
100—105°	0.91	1.35	145—150°	0.45	2.26	190—195°	1.49	1.38						
105—110°	0.87	0.96	150—155°	0.42	2.75	195—200°	0.95	—						
110—115°	0.78	1.51	155—160°	0.61	2.71	Summe	25.86	64.62						
115—120°	0.66	1.64	160—165°	0.83	5.73	Rückstand	1.33	3.97						
120—125°	0.76	1.45	165—170°	2.09	11.91	Verlust	1.33	0.13						
125—130°	0.66	1.52	170—175°	3.20	12.56	Rohöl	28.52	68.72						
130—135°	0.54	1.72	175—180°	4.08	6.7	Theorie	35.60	79.60						
135—140°	0.79	1.63	180—185°	3.31	3.15	Differenz	7.08	10.88						
140—145°	0.33	1.64	185—190°	2.13	2.05									

Ausgangsester

Brombestimmung: a) Sdp. 175—180°: 8.74 pCt. 44.2 pCt.

c) Sdp. 165—170°: 30.90 g; Sdp. 170—175°: 32.16 g 41.02 *

Das Natriumisobutylat, $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, wurde durch

Abdestilliren des überschüssigen Alkohols im Vacuum bei 140° weiss erhalten. Es färbt sich an der Luft bald braun.

Die Umsetzung mit α -Brompropionester begann bei gewöhnlicher Temperatur und war nach $1\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen der Ligroinlösung beendigt, bei Verwendung zweier Mol.-Gew. Ester schon nach 20 Min. Brom-Isobutter- und -Isovalerian-Ester brauchten einstündigtes Kochen.

		Br	Na Br	Umsetzung	
I. α -Brompropionester	(1 Mol.)	14.18	18.26	88.64 pCt.	a
	(2 Mol.)	13.96	17.97	86.95 *	b
II. α -Bromisobutterester	(1 Mol.)	13.20	16.99	82.4 *	c
	(2 Mol.)	13.00	16.74	81.0 *	d
III. α -Bromisovalerianester	(2 Mol.)	13.53	17.42	84.5 *	e
	(2 Mol.)	13.43	17.29	83.66 *	f
	(1 Mol.)	13.07	16.83	81.4 *	g
	(2 Mol.)	13.10	16.87	81.62 *	h

Bei der Trennung der Salze trat sub c beim Schütteln mit Wasser wieder Polymerisation auf; die nicht bedeutende gallertartige Ausscheidung erschwerte die Scheidung der wässrigen Lösung von der ätherischen. Die letztere trübte sich beim Abdestilliren des Aethers stark, schäumte bei der Destillation heftig und gab daher einen grösseren Verlust als sonst. Bei d schied sich beim Destillationsversuche schon bei 100° eine weisse Masse aus (Polymerisation), wegen zu starken Schäumens konnte die Destillation nicht fortgesetzt werden. Auch bei den Versuchen e und f verhinderte die Polymerisation ein Aufarbeiten auf dem gewöhnlichen Wege. Endlich war gegenüber sonstigen Beobachtungen diesmal auch beim Bromisovaleriansäureester (h) das Auftreten von Zersetzungsdämpfen zwischen 80° und 100° zu beobachten.

Brombestimmungen in den Hauptfractionen:

Ausgangsester

a) Sdp. 180—185°: 4.18 pCt.;	Sdp. 185—190°: 7.43 pCt.	44.2 pCt.
b) » 165—170°: 21.11 »	» 170—175°: 28.24 •	44.2 »
c) » 155—160°: 8.57 »	» 180—185°: 8.95 »	41.02 »
g) » 175—180°: 10.93 •	» 180—185°: 11.89 »	38.3 »
h) • 185—190°: 26.64 »	» 190—195°: 27.93 »	38.3 »

Die folgende Tabelle enthält die Fractionsausbeuten.

	a	b	c	g	h
mm	754	789	738	738	738
100—105°	1.24	1.35	1.40	1.50	3.25
105—110°	0.55	1.26	1.20	1.88	1.63
110—115°	0.72	1.13	0.92	1.22	1.87
115—120°	0.72	1.41	0.70	0.96	1.48
120—125°	0.58	1.05	1.05	0.82	1.59
125—130°	0.82	1.18	0.69	0.97	1.33
130—135°	0.54	1.66	0.54	0.88	1.12
135—140°	0.57	1.97	0.58	0.60	1.31
140—145°	0.58	1.68	0.66	0.65	1.26
145—150°	0.51	2.39	0.50	0.59	0.96
150—155°	0.60	2.27	2.17	0.52	1.17
155—160°	0.81	4.00	0.83	0.53	1.67
160—165°	1.06	8.19	1.05	1.73	1.88
165—170°	1.78	13.20	1.81	2.18	3.40
170—175°	2.33	9.95	2.78	2.02	2.78
175—180°	2.98	5.96	4.04	3.62	2.98
180—185°	4.18	3.15	2.23	3.75	7.71
185—190°	4.00	1.95	1.88	2.26	12.05
190—195°	1.96	1.16	1.34	3.43	12.51
195—200°	1.01	0.89		1.68	7.24
200—205°	—	—		1.29	2.63
205—210°	—	—		—	4.37
Summe	27.49	65.80	26.91	38.08	76.18
Rückstand	1.91	1.57	1.70	1.72	2.10
Verlust	0.69	1.47	6.43	0.83	2.39
Rohöl	30.09	68.84	35.04	35.63	80.67
Theorie	35.60	72.60	38.60	40.60	82.60
Differenz	5.51	3.76	3.56	4.97	1.93

Die quantitative Umsetzung nach einstündigem Kochen zeigte folgende Vertheilung:

Erhalten in Procenten:

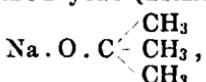
Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₄ H ₉	NaO.CO (a, b)CBr	NaO.CO C ₄ H ₉ O.C (a, b)
Brompropionester	1	1.111	86	2	2	10
Brombutterester	1	1.327	84	2.5	2	11.5
Bromisobutterester	1	1.353	81	1.5	1	16.5
Bromisovalerian- ester	1	1.265	78	5.5	4	12.5

Brom erhalten in Gramm als:

	Na Br	Na O. C O. C Br (a, b)	C ₉ H ₁₅ . CO ₂ . C Br (a, b)	Summe	Ver- wendet
α-Brompropionester	3.32	0.08	0.04	3.44	3.54
α-Brombutterester	3.88	0.08	0.16	4.12	4.11
α-Bromisobutter- ester	3.80	0.06	0.18	4.04	4.20
α-Bromisovalerian- ester	3.44	0.18	0.33	3.95	3.90

Polymerisation war hier nur bei der Combination mit α -Bromisobuttersäureester beobachtet, doch ist nach der obigen Fractontabelle auch die Combination mit α -Bromisovalerianester nicht normal (Zersetzung bei 80—120°).

Das tertiäre Natriumbutylat (Trimethylcarbinolat),



kann auf zweierlei Weise erhalten werden. Wie folgender quantitativer Versuch zeigt, besitzt das Salz keine Tendenz, eine Spaltung analog dem Isopropylat:



zu erleiden.

1.1495 g Natriummetall wurden in 15 g Trimethylcarbinol gelöst, dann der Alkohol bei 200° im Vacuum abdestilliert. Der Rückstand war zwar geringer, als die Theorie (4.7979 g) verlangt:

nach 2½ Stunden . . . 4.4321 g,

• 5 " . . . 4.1205 g,

• 7½ " . . . 3.9541 g;

der Natriumgehalt aber, durch Titration mit HNO_3 -norm. Salpetersäure bestimmt, kam der Theorie (23.95 pCt.) noch ziemlich nahe: 22.7 pCt. Es ist daher eher der Gewichtsverlust auf eine Verflüchtigung des Alkoholates mit den Alkoholdämpfen zu schieben, denn eine Spaltung im Sinne obiger Gleichung hätte einen höheren Natriumgehalt zur Folge gehabt.

In den folgenden Umsetzungen wurde das Metall in der berechneten Menge des mit Ligroin verdünnten Alkohols zur Lösung gebracht. Selbst nach 20-stündigem Erhitzen waren noch Spuren des Metalles nachgeblieben, die aber die Umsetzung nicht beeinflusst haben dürften.

		Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung
I. α-Brompropionsäureester	(1 Mol.)	1 Std.	13.40	17.26	83.40 pCt. (a)
	»	(2 ") 1 "	13.02	16.76	61.30 » (b)
II. α-Bromisobuttersäureester	(1 ")	2 "	11.17	14.38	69.83 » (c)
	»	(1 ") 2 "	9.66	12.43	60.34 » (d)
	»	(2 ") 2 "	9.87	12.71	61.72 » (e)
	»	(1 ") 2 "	9.54	12.28	59.61 • (f)

Bei c bis f traten Polymerisationen des Rohesters auf, bei c nur theilweise, sodass die gallertartige Masse getrennt und die nachbleibende ätherische Lösung noch destilliert werden konnte, bei e war die Trennung nicht möglich, bei d und f gelang sie wenigstens theilweise. Die Fractionstabelle zeigt natürlich hier die auf Rechnung der polymeren Ausscheidungen zu setzenden Lücken.

Brombestimmungen:

					Ausgangsester
a)	Siedepunkt 160—165°: 12.82 pCt.; 165—170°: 12.47 pCt.				44.2 pCt.
b)	» 160—165°: 31.69	» 165—170°: 32.04	»		44.2 »
c)	» 155—160°: 19.97	» 160—165°: 22.78	»		41.02 »
d)	» 155—160°: 29.38	» 160—165°: 30.17	»		41.02 »
f)	» 155—160°: 32.95	» 160—165°: 39.20	»		41.02 »

	a	b	c	d	f
mm	755	744	752	754	766
100—105°	3.50	2.20	1.76	1.17	1.75
105—110°	2.28	2.48	1.01	1.19	1.80
110—115°	1.49	0.74	0.89	1.00	1.84
115—120°	1.12	0.99	0.80	0.66	1.80
120—125°	1.06	1.15	0.86	0.64	1.75
125—130°	1.02	1.21	0.96	0.92	1.88
130—135°	0.93	1.01	0.44	0.44	1.89
135—140°	1.13	1.18	0.51	0.51	1.45
140—145°	0.24	2.01	0.50	0.48	2.24
145—150°	0.76	5.92	0.51	0.80	2.66
150—155°	0.46	5.03	1.45	1.22	3.49
155—160°	1.07	1.17	1.98	3.88	11.29
160—165°	4.02	9.02	2.23	4.05	21.46
165—170°	2.38	15.96	1.47	1.35	1.87
170—175°	1.26	1.62	1.54	—	—
175—180°	0.88	1.25	—	—	—
180—185°	1.80	—	—	—	—
Summe	25.40	52.94	16.91	18.26	57.17
Rückstand	2.69	0.47	1.59	1.77	1.98
Verlust	2.34	0.59	1.29	0.65	1.11
Rohöl	30.43	54.00	19.79	20.68	60.26
Theorie	35.60	72.46	38.60	38.60	78.60
Differenz	5.17	18.60	18.81	17.92	18.44

Umsetzungen nach einstündigem Kochen:

Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₄ H ₉	NaO.CO (a, b)CBr	NaO.CO C ₄ H ₉ O.C(a, b)
Brompropionester	1	1.371	74.5	3	6	16.5
Brombutterester	1	1.001	80.5	1	3	15.5
Bromisobutterester	1	1.188	78.5	0.5	4.5	16.5
Bromisovalerian- ester	1	1.202	77.5	1.5	5	16

Brom erhalten in Gramm als:

	Na.Br	Na.O.CO. CBr(a, b)	C ₃ H ₅ .CO ₂ . CBr(a, b)	Summe	Ver- wendet
α -Brompropionester	3.52	0.28	0.70	4.50	4.51
α -Brombutterester	2.80	0.11	0.72	3.63	3.56
α -Bromisobutter- ester	3.24	0.19	0.81	4.24	4.18
α -Bromisovalerian- ester	3.24	0.20	0.91	4.35	4.34

Bei den letzten Versuchen trat bei den beiden Bromisoestern Polymerisation auf, jedoch in geringem Maasse.

Besonders charakteristisch ist der Unterschied der Fractionscurven für die Umsetzung der vier Butylate mit α -Brompropionsäureester insofern, als die Curve des tertiären Butylats sehr starke Knickungen zeigt, während die ersten drei Curven ziemlich analog verlaufen. Sind es räumliche (Collisionsverhältnisse), die dies bewirken, so hätte man zu schliessen, dass bei diesen Kohlenstoff-Sauerstoff-Ketten mehr die Besetzung der Position 5 als die von 6 durch Kohlenstoff den Ausschlag giebt:

