

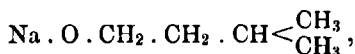
299. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XL. α -Bromfettsäureester und die Natriumverbindungen des Isoamyl-, Octyl- und Isocapryl-Alkohols.

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

(Eingegangen am 26. Juni.)

Das Natriumisoamylat,



wurde aus seiner alkoholischen Lösung durch Erhitzen im Vacuum auf 200° rein erhalten. Es färbt sich an der Luft braun. Das Pulverisiren wurde in einer kalten, trocknen Schale vorgenommen.

Je 22 g, in 70 ccm Ligroin suspendirt, wurden mit folgenden Estern in Reaction gebracht und bis zur Neutralität gekocht.

		Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionester	(2 Mol.)	$\frac{1}{2}$ Std.	14.58	18.23	88.49 pCt. (a)
»	(1 »)	1 »	13.51	17.40	84.46 » (b)
II. α -Brombutterester	(2 »)	$\frac{3}{4}$ »	11.71	15.07	73.2 » (c)
»	(1 »)	$1\frac{1}{4}$ »	12.48	16.06	78.0 » (d)
III. α -Bromisobutterester	(2 »)	$\frac{3}{4}$ »	13.07	16.83	81.4 » (e)
»	(1 »)	$1\frac{1}{2}$ »	13.95	17.97	87.24 » (f)
IV. α -Bromisovalerianester	(2 »)	$\frac{3}{4}$ »	12.54	16.14	78.37 » (g)
»	(1 »)	$1\frac{1}{4}$ »	12.64	16.27	78.98 » (h)

Bei den Versuchen e und f trat wieder Polymerisation auf, sobald zum Lösen der Salze Wasser angewendet wurde, oder beim Versuch der Destillation des Rohesters. Bei e gelang die Trennung von der Gallerte besser als bei f, sodass im letzteren Falle die Rectification unterblieb.

Die Hauptfractionen ergaben folgende Brommengen:

	Ausgangsester
a) Sdp. 170—175°: 28.30; 180—185°: 28.40; 205—210°: 19.39 pCt.	44.2 pCt.
b) » 195—200°: 11.17; 205—210°: 8.58; 215—220°: 6.52 »	44.2 »
c) » 180—185°: 28.70; 185—190°: 24.28;	41.02 »
d) » 195—200°: 13.93; 215—220°: 12.30;	41.02 »
e) » 165—170°: 25.66; 205—210°: 20.44;	41.02 »
g) » 185—190°: 25.22; 200—205°: 27.14;	38.3 »
h) » 195—200°: 11.40; 210—215°: 10.60;	38.3 »

mm	a	b	c	d	e	g	h
	758	760	766	762	773	772	772
100—105°	1.73	1.53	1.63	1.28	1.51	1.65	2.05
105—110°	1.59	1.17	1.02	0.85	1.28	1.50	1.81
110—115°	1.72	1.02	1.20	1.00	1.58	1.42	1.58
115—120°	1.72	0.99	1.35	1.17	1.38	1.23	1.31
120—125°	1.93	1.53	1.04	0.82	1.47	2.17	1.29
125—130°	1.75	0.75	1.02	0.94	1.49	1.70	1.06
130—135°	1.18	0.88	1.11	0.85	1.50	1.48	0.89
135—140°	1.68	0.83	1.15	0.58	1.75	1.05	0.75
140—145°	1.83	0.77	1.29	0.55	1.78	1.03	0.80
145—150°	2.16	0.76	1.39	0.57	1.65	0.97	0.75
150—155°	2.25	0.83	1.78	0.50	3.27	0.95	0.60
155—160°	2.65	0.87	1.71	0.60	2.65	0.91	1.03
160—165°	4.47	1.00	1.94	0.48	2.85	1.27	0.46
165—170°	5.31	1.10	2.31	0.44	6.91	1.55	0.48
175—180°	7.06	0.96	3.56	0.63	3.66	2.20	0.70
180—185°	3.27	1.38	5.13	0.87	4.61	2.40	0.79
185—190°	4.95	2.18	8.09	1.37	4.65	3.26	0.69
190—195°	4.57	2.02	8.53	1.02	4.53	5.63	0.84
195—200°	4.22	1.78	6.56	1.69	4.10	3.91	1.59
200—205°	3.86	2.52	4.26	3.11	2.81	4.96	1.79
205—210°	3.27	2.19	3.44	2.16	2.37	10.38	1.31
210—215°	3.60	3.20	2.87	2.50	3.50	4.97	2.47
215—220°	2.53	2.07	2.57	2.23	1.57	3.97	2.83
220—225°	1.14	2.46	2.45	2.70	—	3.52	2.47
225—230°	1.25	1.60	1.83	2.28	—	2.60	2.49
230—235°	0.77	2.18	1.63	1.95	—	2.77	1.85
235—240°	—	—	—	1.87	—	2.69	1.54
240—245°	—	—	—	—	—	1.50	1.27
Summe . . .	72.46	38.57	70.86	35.01	62.87	72.64	39.73
Rückstand . .	1.92	1.97	2.64	1.62	4.18	1.76	2.05
Verlust . . .	2.87	2.64	0.94	0.74	1.63	1.40	0.85
Roböl	77.25	43.18	74.24	37.37	68.68	75.80	42.63
Theorie	75.4	40.40	81.40	41.40	81.40	85.40	43.40
Differenz . . .	+1.85	+2.78	6.96	4.03	12.72	9.60	1.77

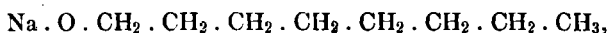
Umsetzungen nach einstündigem Kochen.

Verwendet	Mol.	g Na	Erhalten in Procenten			
			NaBr	NaOC ₅ H ₁₁	Na.O.CO (a, b) CBr	Na.O.CO C ₅ H ₁₁ O.C (a, b)
Brompropionester .	1	1.139	80	1	5	14
Brombutterester .	1	0.955	79.5	1.5	5	14
Bromisobutterester .	1	1.074	79.5	1.5	5	14
Bromisovalerianester	1	1.028	75	2.5	6	16.5

Brom erhalten in Gramm als:

	NaBr	NaO.CO .CBr(a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ .CBr(a, b)	Summa	Verwendet
α -Brompropionester .	3.16	0.19	1.27	4.62	4.61
α -Brombutterester .	2.64	0.16	1.12	3.92	3.87
α -Bromisobutterester .	3.00	0.16	1.24	4.40	4.35
α -Bromisovalerianester	2.68	0.24	1.28	4.20	4.15

Das normal-primäre Natriumoctylat,



aus bei 193° siedendem Alkohol rein darzustellen ist schwierig, da selbst bei 260° im Vacuum der überschüssige Alkohol sehr schwer weggeht. Der Rückstand war wachsartig. Für die Umsetzung wurde die abgewogene Menge mit Ligroin (70 ccm) verdünnt. Die Umsetzung mit α -Brompropionester (1 Mol.-Gew. = 37 g) war nach ca. vierstündigem Kochen vollendet, die mit α -Bromisobuttersäureester (1 Mol.-Gew. = 40 g) nach 5 Stunden. Bei der Destillation des aus letzterem erhaltenen Rohöls trat bei 190° Zersetzung ein, es entwichen Dämpfe und die Flüssigkeit nahm eine syrupartige Consistenz an, wobei eine braunschwarze Farbe auftrat. Während in Bezug auf das in Reaction getretene Brom der Unterschied beider Ester gering ist:

	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionester	4.06	5.23	25.38 pCt. (a)
II. α -Bromisobutterester	3.32	4.28	20.77 » (b)
»	3.32	4.28	20.77 » (c),

zeigt die Fractionstabelle den grossen Unterschied in der Art der Verkettungs- bzw. Ausweich-Producte.

mm	a	b	mm	a	b	mm	a	b
	759	760		759	760		759	760
100–105°	1.90	1.77	160–165°	2.72	5.70	220–310°	3.60	—
105–110°	1.51	1.66	165–170°	2.76	1.84	310–315°	0.45	—
110–115°	1.34	1.56	170–175°	1.06	0.88	315–320°	1.32	—
115–120°	1.23	1.54	175–180°	0.65	1.00	320–325°	4.65	—
120–125°	1.45	1.27	180–185°	0.46	0.88	Summa	42.11	30.53
125–130°	1.02	1.08	185–190°	1.70	1.66	Rückstand	8.02	11.05
130–135°	1.28	1.02	190–195°	0.31	0.82	Verlust	3.95	0.66
135–140°	1.53	1.12	195–200°	0.16	Zers.	Rohöl	54.08	42.24
140–145°	1.29	1.08	200–205°	0.73	—	Theorie	46.8	46.4
145–150°	1.49	1.00	205–210°	0.37	—	Differenz	+7.28	4.16
150–155°	2.61	1.92	210–215°	0.95	—			
155–160°	3.67	3.37	215–220°	0.80	—			

Die procentischen Umsetzungszahlen sind hier, wegen der Beschaffenheit des Natriumoctylates, nicht zuverlässig. Es wurde, um zu besseren Werthen zu kommen, eine kleinere Menge Natriumoctylat in der oben angegebenen Weise hergestellt.

Aus 1.54 g Natriummetall hätten 10.17 g Octylat erhalten werden müssen. Der Kolbeninhalt wog 13.40 g, es waren mithin 3.23 g Octylalkohol noch zurückgeblieben (Versuch A). In den übrigen Versuchen wurde die in der Tabelle angegebene Menge Natrium in feiner Vertheilung mit der berechneten Menge Octylalkohol unter Verdünnung mit Lignoïn (Sdp. 100—110°) bis zur Umsetzung gekocht, wozu meist 8—10 Stunden erforderlich waren. Dann wurde das Lignoïn möglichst vollständig abdestillirt und durch bei 65—70° siedendes, wie bei den früher beschriebenen Versuchen, ersetzt.

Nach einstündigem Kochen erhalten in Procenten:

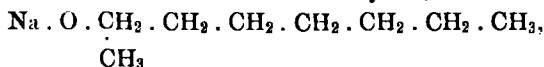
Verwendet	Mol.	g Na	Na Br	NaO. C ₈ H ₁₇	NaO. CO (a, b) CBr	Na O. CO C ₈ H ₁₇ O. C(a, b)
α-Brompropion- } A	1	1.54	68	4	3	25
ester } B	1	1.16	87	2	1	10
α-Bromisobutter- ester	1	1.16	75	3.5	1.5	20
α-Bromisovalerian- ester	1	1.25	67	3	3	27

Brom erhalten in Gramm als:

	Na Br	Na O. CO. CBr(a, b)	C ₂ H ₅ . CO ₂ . CB ₁ (a, b)	Summe	Ver- wendet
α-Brompropionester	3.51	0.02	0.56	4.12	4.11
α-Bromisobutter- ester	3.04	0.06	0.85	3.95	4.10
α-Bromisovalerian- ester	2.92	0.14	1.37	4.43	4.42

Bei α-Bromisobuttersäureester trat starke Polymerisation auf, woraus die grössere Differenz in den Brombestimmungen erklärlich ist, da die suspendirten gelatinösen Massen keine scharfe Trennung der Lignoïnlösung vom Wasser zulassen. Der Versuch mit Brombuttersäureester wurde nicht zu Ende geführt, da das Natriumoctylat, wie sich beim Eingiessen des Bromesters zeigte, noch metallisches Natrium eingeschlossen hatte.

Das sekundär-normale Natriumoctylat,



eignete sich schlecht zu quantitativen Umsetzungen. Der verwendete Alkohol siedete zwischen 176—177°. Beim Verjagen des überschüssigen Alkohols im Vacuum bei 220° trat zwar Gewichtsconstanz des Rückstandes ein, derselbe war aber gelb und wachsartig, bräunte sich an der Luft, sodass die mit den Bromestern zu erzielenden Umsetzungen nicht zuverlässig sein konnten. Ich beschränke mich daher auf die Beschreibung folgender zwei Versuche:

26.4 g Natriumcaprylat (0.175 Mol.) wurden in 70 ccm Ligroin suspendirt und mit 37 g (Theorie für 1 Mol. 31.6 g) α -Brompropionsäureäthylester anderthalb Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war neutrale Reaction eingetreten. Die Umsetzung begann übrigens schon beim Zusammengiessen der Ingredientien in der Kälte. Der wie gewöhnlich isolirte Rohester färbte sich bei der Destillation stark braun.

Ausbeuten:	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionester	9.10 g	11.71 g	65.42 pCt.
II. α -Bromisobutterester	8.33 g	10.72 g	63.2 »

(aus 25 g Na-Isooctylat).

Der Unterschied bei diesen beiden Estern ist also unbedeutend.

Die Rectification des sub I erhaltenen Rohöls ergab folgendes Bild:

mm	763	140—145°	0.80	190—195°	1.10	240—245°	0.70
		145—150°	0.70	195—200°	0.58	245—250°	0.84
100—105°	0.81	150—155°	1.12	200—205°	0.76	250—255°	2.07
105—110°	0.72	155—160°	1.09	205—210°	0.50	Summa	31.54
110—115°	0.76	160—165°	1.86	210—215°	0.48	Rückstand	4.50
115—120°	0.77	165—170°	2.97	215—220°	0.40	Verlust	1.39
120—125°	0.68	170—175°	1.59	220—225°	0.25	Rohöl	37.43
125—130°	0.68	175—180°	1.40	225—230°	0.31	Theorie	46.80
130—135°	0.70	180—185°	1.50	230—235°	0.35	Differenz	9.37
135—140°	0.66	185—190°	0.72	235—240°	0.43		

Fraction 165—170° enthält 26.45 pCt. Brom; 250—255°: 10.98 pCt. Der Brompropionester verlangt 44.2 pCt.

Die Umsetzung mit α -Bromisobuttersäureester hatte so starke Polymerisation ergeben, dass eine Destillation des Rohesters nicht ausführbar war.

Von der genaueren Ermittlung der Procentzahlen für Verkettung und Verseifung wurde hier abgesehen, da hierfür das Natriumisooctylat entschieden nicht rein genug war. Es scheint bei der Einwirkung von Natrium auf den Alkohol das Natriumsalz einer organischen Säure zu entstehen. Der verwendete Alkohol reagierte neutral. Als aber 0.573 g Natrium aufgelöst wurden, hinterblieben nach dem Abtreiben des überschüssigen Alkohols bei 240° im Vacuum

5.6 g, während theoretisch nur 3.78 g hätten entstehen sollen. Die Titration des Natriumgehaltes ergab nur 0.5175 g, mithin waren nur 90.4 pCt. als Natriumoctylat, 9.6 pCt. als neutral reagirende Natriumverbindung vorhanden. Ich führe hier noch die Werthe an, die mit diesem Natriumisooctylat nach der bei den anderen Alkoholaten angewendeten Methode nach einstündigem Kochen in Ligoinsuspension mit 1 Mol.-Gew. α -Brompropionsäureäthylester erhalten wurden:

Verwendet 1.1 g Na. Erhalten in Procenten Na als:

NaBr 43.5 NaO . CO . CHBr . CH₃ 6.5.

NaOC₈H₁₇ 1 NaO . CO . CH(CH₃) . OC₈H₁₇ 49.

Mit Rücksicht auf diese und die beim normalen Octylalkohol gewonnenen Erfahrungen wurde von dem Studium anderer hochmolekularer Alkohole abgesehen. Es ist schliesslich bemerkenswerth, dass der Isooctylalkohol in Ligoinsuspension (Sdp. 110°) sich mit Natriummétall so träge umsetzt, dass die Darstellung des Alkylates auf diesem Wege unmöglich war, ein höchst charakteristischer Unterschied gegenüber dem normalen Octylalkohol.

300. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLI. Charakteristik der gesättigten einwerthigen Alkohole gegenüber den α -Bromfettsäureäthylestern.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die als Natriumverbindungen mit den α -Bromfettsäureestern in Reaction gebrachten Alkohole waren die folgenden:

- I. Methyl, HO . CH₃.
- II. Aethyl, HO . CH₂ . CH₃.
- III. Propyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- IV. Butyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- V. Octyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- VI. Isopropyl, HO . CH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$.
- VII. sec. Butyl, HO . CH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. CH₃.
- VIII. Isocapryl, HO . CH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- IX. Isobutyl, HO . CH₂ . CH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$.
- X. Isoamyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$.
- XI. tert. Butyl, HO . C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.