

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 Ligroïnsuspension mit 1 Mol.-Gew. α -Brompropionsäureäthylester erhalten wurden:

Verwendet 1.1 g Na. Erhalten in Procenten Na als:



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 Ligroïnsuspension (Sdp. 110°) sich mit Natriummetall 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.

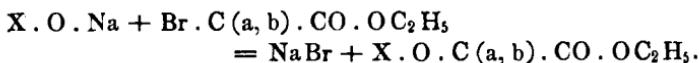
XLI. Charakteristik der gesättigten einwerthigen Alkohole gegenüber den α -Bromfettsäureäthylestern.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. Juni.)

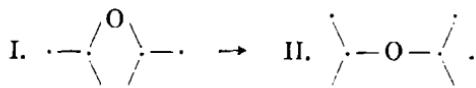
Die als Natriumverbindungen mit den α -Bromfettsäureestern in Reaction gebrachten Alkohole waren die folgenden:

- 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 . CH₃.
- VI. Isopropyl, HO . CH ^{CH₃} _{CH₃}.
- VII. sec. Butyl, HO . CH ^{CH₃} _{CH₂ . CH₃}.
- VIII. Isocapryl, HO . CH ^{CH₃} _{CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃}.
- IX. Isobutyl, HO . CH₂ . CH ^{CH₃} _{CH₃}.
- X. Isoamyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH ^{CH₃} _{CH₃}.
- XI. tert. Butyl, HO . C ^{CH₃} <sub>CH₃ <sub>CH₃.

Die normale Verkettungsreaction sollte Bromnatrium und α -Alkyl-oxyfettsäureester ergeben:

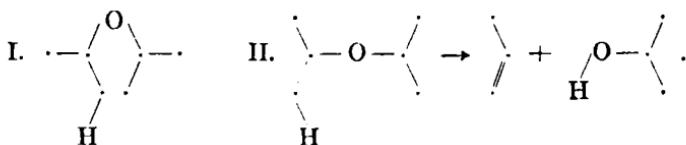


Diese Umsetzung bezw. die Ausbeute am Alkyloxyester musste um so grösser sein, je günstiger der Bau des letzteren ist, je leichter- mithin die Annäherung des Natriums sich an das Brom vollziehen kann. Da wir über die »Valenzwinkel« des Sauerstoffs nichts wissen, so lassen sich vorläufig über die eventuellen Collisionen der Kettenzweige keine Speculationen anstellen, es sei denn, man schlösse sich der Vermuthung an, die manche Autoren ausgesprochen haben: aus den Ringschlüssen ginge hervor, dass die Valenzwinkel des Sauerstoffs ähnlich denen des Kohlenstoffs und Stickstoffs seien. Für die letzteren beiden Elemente konnte ich in meinen früheren Studien über Verkettungen zeigen, dass das, was A. v. Baeyer's Spannungstheorie für die Ringe bedeutet, auch in gewissem Sinne für die Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit der offene Ketten zu Stande kommen, gilt, und dass insbesondere die »räumliche Nähe«, wie sie Kohlenstoffatome in den Positionen 1:5 und 1:6 besitzen, dann die Kettenbildung erschwert, wenn derartige Positionen sich in dem erwarteten Gebilde öfters wiederholen, d. h. wenn analoge Raumtheile von den gleichen Atomen in grösserer Zahl zu ihren Schwingungen beansprucht werden. Dass die aus dieser Vorstellung abgeleiteten Collisionen häufig durch Anwendung grösserer Energie überwunden werden können, habe ich früher mehrfach gezeigt. Ich erkläre die Wirkung des Energieaufwandes dahin, dass die sonst in Folge ihrer normalen Schwingungsräume collidirenden Atome nach anderen Raumtheilen gedrängt, zum Ausweichen veranlasst würden. Das letztere kann nun offenbar um so leichter eintreten, wenn in der Molekularosphäre gewisse Raumtheile nicht so wie die übrigen durch die Schwingungsbahnen einzelner Bestandtheile erfüllt werden. Beim Sauerstoff, der als zweiwertig offenbar in seiner unmittelbaren Nähe noch mehr Raum frei lässt, als mehrwertige Elemente, müssten demnach die Collisionen räumlich naher Molekularbestandtheile leichter verändert werden können, indem diese Bestandtheile aus ihrer gegenseitigen Nähe weggedrängt und zum Sauerstoff verschoben würden:



Diese Vorstellung gibt nun nicht allein eine Erklärung dafür, dass die Umsetzungen der Natriumalkylate mit α -Bromfettsäureestern nicht so grosse Differenzen zeigen, als sie früher bei der Umsetzung der letzteren Verbindungen mit Natrium-malonester, Natrium-

acetessigester, mit aromatischen Basen constatirt worden waren, sondern sie lässt bei ihrer Uebertragung auf das Modell auch den bei collisions-reicheren Gebilden beobachteten Zerfall in Alkohol und ungesättigten Ester verstehen, indem, was folgendes Bild allerdings nur unvoll-ständig wiedergiebt, Wasserstoff des β -Kohlenstoffs im Gebilde II näher beim Sauerstoff schwingt als in I.



Dieser Zerfall ist, wie die Abhandlungen XXXVI—XL zeigen, in Ligroinlösung (Sdp. 70°) nicht bei den normalen Alkoholen: Methyl, Aethyl, Propyl, wohl aber bei denen mit grösserer Kette: Butyl und Octyl, beobachtet worden, ferner bei sämmtlichen Alkoholen mit zwei Kettenzweigen, sowie beim Trimethylcarbinol, jedoch nur in der Combination mit α -Brom-Isobuttersäure- und -Isovaleriansäure-ester, die beide drei Kettenverzweigungen aufweisen.



Beim Bromisovalerianderivat (II) sind die diesbezüglichen Beobachtungen nicht lückenfrei und sicher nur für die Alkohole: Butyl, Isopropyl, Isoamyl gemacht worden. Es hängt dies damit zusammen, dass der Dimethacrylester sich offenbar nicht so leicht polymerisiert wie der Methacrylester, ersterer daher leichter erkenntlich ist an unlöslichem Polyproduct. Ich gedenke diese Frage der Polymerisierbarkeit künftig noch genauer zu studiren.

Ehe ich auf die Gruppierung der Zahlenwerthe eingehe, will ich noch hervorheben, dass die Fractionstabellen und die ausgeführten Brombestimmungen deutlich zeigen, dass auf dem eingeschlagenen Weg die Alkyläther des Milchsäureesters alle darstellbar sind, ferner die des α -Oxybuttersäureesters mit Methyl, Aethyl, Normal-Propyl und Isoamyl, die des α -Oxyisobuttersäureesters mit Methyl, Aethyl, Propyl, und endlich von α -Oxyisovaleriansäureester mit Methyl, Aethyl, Propyl und Isoamyl, was in präparativer Hinsicht von praktischem Interesse ist.

Im Folgenden zeige ich den Einfluss desselben Bromfettsäureesters auf die Umsetzung mit den verschiedenen Natriumalkylaten, nachdem der Einfluss derselben Alkylate auf die verschiedenen Bromfettsäureester schon in den einzelnen Experimentalabhandlungen illustriert worden war.

Nach einstündigem Kochen mit dem in Ligroin (Sdp. 65—70°) suspendirten Alkylat war das Natrium des letzteren procentisch verteilt auf

- A. Bromnatrium (Verkettung),
- B. Alkylat (unangegriffen),
- C. Brompropionat (Verseifung),
- D. Salz der Verkettungs- (Alkyloxy)- bzw. ungestättigten Säure (Verseifung).

Die Numerirung der Alkohole entspricht der Eingangs gegebenen Reihe.

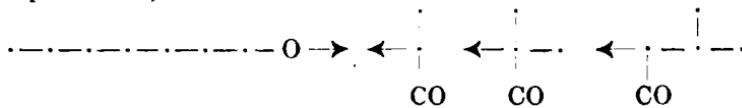
No.	α -Brompropionester				Brombutterester			
	A	B	C	D	A	B	C	D
I	89	0	1	10	84	1	0	15
II	87	0	0	13	84	1	0	15
III	84	0	0	16	78	2	2	18
IV	85.5	1.5	1	12	81	8	3	8
V	87	2	1	10	—	—	—	—
VI	77	1	4	18	71	1	3	25
IX	86	2	2	10	84	2.5	2	11.5
X	80	1	5	14	79.5	1.5	5	14
XI	74.5	3	6	16.5	80.5	1	3	15.5

No.	Bromisobutterester				Bromisovalerianester			
	A	B	C	D	A	B	C	D
I	84	1	0	15	80	1	1	18
II	82	1	0	17	74	1	2	23
III	83	1.5	2	13.5	77	3	3	17
IV	86	1	2	11	86	8	3	3
V	75	3.5	1.5	20	67	3	3	27
VI	76	1	1	22	71	2	4	23
IX	81	1.5	1	16.5	78	5.5	4	12.5
X	79.5	1.5	5	14	75	2.5	6	16.5
XI	78.5	0.5	4.5	16.5	77.5	1.5	5	16

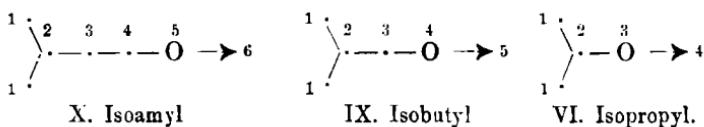
In dieser Gruppierung, die zuerst die Alkohole mit normaler Kette (I—V) bringt, zeigt sich in Bezug auf diese nur für V, d. h. den Alkohol mit der grössten Kette (Octyl), ein grösserer Sprung in Bezug auf A (75 gegen 86 beim Isobutter- und 67 gegen 86 beim Isovalerianester) gegenüber dem unmittelbaren Vorgänger (Butyl).

Auch der Verseifungsbetrag D ist beträchtlich höher: 20 gegen 11, bzw. 27 gegen 3 pCt. Man hat hieraus zu schliessen, dass die lange normale Kette sich als störend erweist, wenn der übrige Theil der

Moleköl drei Verzweigungen besitzt, nicht aber bei zwei Verzweigungen (Propionderivat).



Die Alkohole mit einer Seitenkette VI, IX, X zeigen, dass Isopropyl (VI) am ungünstigsten ist, dieses fällt sowohl in Bezug auf die Verkettung (A), als die Verseifung der Reactionsprodukte (D) hinter die beiden anderen. Mit Berücksichtigung der Fractionsausbeuten und der oben erwähnten Polymerisationserscheinungen kann man folgende Scala aufstellen:



Ersteres ist das günstigste, letzteres das ungünstigste. Dies stimmt vollständig überein mit den bei den Malonestersynthesen gemachten Erfahrungen¹⁾ und mit den sonst als »Kritische Positionen« erkannten Stellen, denn bei VI wirken die Verzweigungen jenseits 4 natürlich von 5 aus, bei IX von 6, bei X aber von 7!

Es erübrigt noch das Trimethylcarbinol zu erwähnen. Dass daselbe analog dem Isopropyl (VI) ungünstig sein musste, war vorauszusehen. Beim Propion- und Isobuttersäure-Ester findet sich diese Voraussicht bestätigt, beim Normal-Butter- und Isovalerian-Ester aber erscheint Trimethylcarbinol etwas günstiger (mehr als die Versuchsfehlergrenze erklärt) gegenüber dem Isopropylat. Hierfür fehlt die Erklärung, ebenso wie für die merkwürdige Thatsache, dass Natriumisopropylat in der Hitze in Propylen und Natriumoxyd zerfällt, Natriumtrimethylcarbinolat aber beständig ist.

Im Anschluss an diese Studien, bei denen der Einfluss der Seitenketten auf den Verkettungsverlauf deutlich hervortrat, was ich früher als den »räumlichen Factor« bezeichnet habe, verfolgte ich die Frage, ob der Bau der organischen Verbindungen nicht unter vergleichbaren Verhältnissen eine Rolle spielt bei der Volum-Contraction bzw. -Ausdehnung, die die meisten aus 2 Körpern erzeugten Mischungen aufweisen. Man kann sich vorstellen, dass nach meiner dynamischen Hypothese Reactionen leichter erfolgen, wenn die Ingredientien so gebaut sind, dass die reagirenden Atome nahe an einander treten können, schwieriger aber, wenn dieser An-

¹⁾ Diese Berichte 29, 986.

näherung Hindernisse sich entgegenstellen. Ebenso könnte dort, wo zwei Flüssigkeiten auf einander keine chemische Reaction ausüben, die Volumcontraction um so grösser sein, je günstiger die Bauverhältnisse der Ketten zu einem gegenseitigen Anschmiegen sind, dagegen wäre eine um so geringere Volumcontraction, eventuell sogar eine Volumvergrösserung, zu erwarten, wenn die Componenten des Gemisches in ihren Bau nicht zu einander passen. In welchen Grenzen solche Einflüsse sich äussern, musste natürlich durch ein besonders auszuählendes, grösseres Beobachtungsmaterial festgestellt werden. Einstweilen beschränke ich mich darauf, die Werthe mitzutheilen, die bei dem Vermischen der zu meinen Verkettungsstudien benutzten α -Bromfettsäureäthylester mit den auf ihre Verkettungsfähigkeit in Form ihrer Natriumderivate geprüften, gesättigten, einwerthigen Alkoholen erhalten worden sind.

Zur Illustration der Methode und zur Charakteristik der Fehlergrenzen führe ich hier die Bestimmungen mit Normalbutylalkohol an. Sämmtliche Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

	spec. Gew.	1 g = ccm	abgewogen	
I. Alkohol	0.8073	1.2386	7.4 g =	9.1656 ccm
II. Brompropionester	1.3871	—	18.1 » =	13.0488 »
Mischung von I u. II	1.1459		berechnetes Volum hieraus	22.2144 ccm » 22.2532 »
Wiederholung			mithin Ausdehnung oder für grammolekulare Mischung	0.0388 ccm 0.388 »
Ia. Alkohol	0.80715	1.2389	7.4 g =	9.1678 ccm
IIb. Ester	1.3871	—	18.1 » =	13.0488 »
Mischung von Ia u. Ib	1.1457		berechnetes Volum hieraus	22.2166 ccm » 22.2571 »
			mithin Ausdehnung oder für grammolekulare Mischung	0.0405 ccm 0.405 »

Letztere Werthe betrugen für die Combination des Butylalkohols mit:

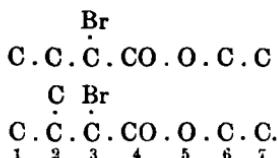
α -Brombuttersäureäthylester	0.474 bzw. 0.430
α -Bromisobuttersäureäthylester	0.506 » 0.403
α -Bromisovaleriansäureäthylester	0.309 » 0.315

In der folgenden Tabelle sind die Werthe als Mittel aus den einzelnen Versuchen enthalten und die Contractionen durch —, die Ausdehnungen durch + bezeichnet. Es bedeutet:

- A. α -Brompropionsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
- B. α -Brombuttersäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
- C. α -Bromisobuttersäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
- D. α -Bromisovaleriansäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

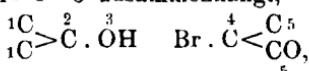
Alkohol	Kette	A	B	C	D
Methyl	C.OH	- 0.40	- 0.451	- 0.430	- 0.471
Aethyl	C.C.OH	- 0.251	- 0.248	- 0.113	- 0.304
Propyl	C.C.C.OH	+ 0.349	- 0.127	+ 0.302	+ 0.181
Butyl	C.C.C.C.OH	+ 0.3965	+ 0.452	+ 0.4945	+ 0.312
so-Butyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{C}. \text{C}. \text{OH} \end{array}$	+ 0.513	+ 0.301	+ 0.381	+ 0.267
so-Amyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{C}. \text{C}. \text{C}. \text{OH} \end{array}$	+ 0.554	+ 0.282	+ 0.392	+ 0.401
iso-Propyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{C}. \text{OH} \end{array}$	+ 0.666	+ 0.374	+ 0.494	+ 0.463
Tertiär-Butyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{C}. \text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$	+ 0.722	+ 0.672	+ 0.971	+ 0.620
Octyl	C.C.C.C.C HO.C.C.C	+ 0.870	+ 0.774	+ 0.948	+ 0.817
Ieptyl	C.C.C.C.C HO.C.C.C	+ 1.140	+ 0.778	+ 0.907	+ 0.965
so-Octyl	C.C.C.C.C.C HO.C.C	+ 1.125	+ 0.758	+ 1.153	+ 1.112

Insoweit, als zwischen den einzelnen Bromfettsäureestern grössere Differenzen (über 0.06) sich zeigen, erscheint im Sinne der schrägen Striche stets α -Bromnormalbuttersäureester relativ günstiger als α -Brompropionsäureäthylester, α -Bromisobuttersäureester stets ungünstiger als der normale Ester, α -Bromisovaleriansäureester endlich stets günstiger als der α -Bromisobuttersäureester, in den meisten Fällen (mit Ausnahme der zwei letzten Werthe) zeigt endlich α -Bromisovalerianester sehr ähnliche Zahlen wie der α -Brombuttersäureester, mit dem er die Kette von 7 normal verbundenen Gliedern gemeinsam hat:



Was nun den Einfluss der im Alkohol vorhandenen Ketten betrifft, so erscheint natürlich Methyl am günstigsten (grösste Contraction). Es folgt, wie erwartet, Aethyl. Bei Normal-Propyl tritt mit Ausnahme der Combination B bereits Ausdehnung ein. Beim Normalbutylalkohol fallen die Werthe B und C aus der Regelmässigkeit heraus, wofür vorläufig der Grund schwer einzusehen ist. Dass

die Ausdehnung beim tertiären Butylalkohol durchweg grösser ist als bei Isopropyl, Isobutyl, Isoamyl, stimmt mit den oben mitgetheilten Verkettungserscheinungen. Die Differenzen zwischen Isopropyl, Isobutyl und Isoamyl sind insofern von Bedeutung, als der erstere entschieden der ungünstigste ist, was möglicherweise mit den »Kritischen Positionen« 1—5 zusammenhangt,



falls man nur die mehrwerthigen, d. h. zur Kettenbildung geeigneten Elemente C und O in Betracht zieht.

Dass grössere normale Ketten noch ungünstiger wirken, als Verzweigungen von kleineren, geht aus den Zahlen des Heptyl- und Octyl-Alkohols hervor; und dass beide Ursachen: grosse Kette und Verzweigung am ungünstigsten von allen wirken, zeigen die höchsten Werthe, die der secundäre Octylalkohol mit den Bromisoestern lieferte. — In den obigen Combinationen sind die Componenten relativ recht verschieden: einerseits einwerthige Alkohole, andererseits α -Bromfettsäureester. Viel geringer werden natürlich die Differenzen, wenn man die variirten Gruppen, z. B. Isopropyl, Isobutyl und Isoamyl, in grösseren Complexen beobachtet. So ergaben die Mischungen des α -Brompropionesters mit einigen substituirten Malonestern, deren Verkettungsreactionen früher¹⁾ beschrieben wurden, folgende Werthe der Contraction (—) bzw. Ausdehnung (+) in Cubikcentimetern für grammolekulare Mischungen.

Normalpropylmalonester	— 0.033
Isopropylmalonester	+ 0.057
Isobutylmalonester	+ 0.056
Isoamylmalonester	— 0.022.

Es ist trotz der im Allgemeinen überhaupt kleinen Werthe immerhin bemerkenswerth, dass auch bei diesen Mischungen der Isoamylmalonester gleich nach dem Normalpropionmalonester kommt, wie es in der früher (l. c.) mitgetheilten dynamischen Scala der Verkettungserscheinungen der Fall war. Der Unterschied aber, der dort sehr deutlich zwischen Isopropyl und Isobutyl bestand, verschwindet hier. Ich werde gelegentlich noch andere im Sinne obiger Darlegungen ausgewählte Combinationen untersuchen. Zur Zeit bin ich mit den Verkettungsreactionen der ungesättigten Alkohole: Allyl-, Benzyl-, Zimmt- und Hydrozimmt-Alkohol beschäftigt.

Für die werthvolle Hülfe, welche mir bei den Arbeiten über die Alkohole die HH. Dr. E. Bernhard und stud. Steinmann geleistet haben, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 986.