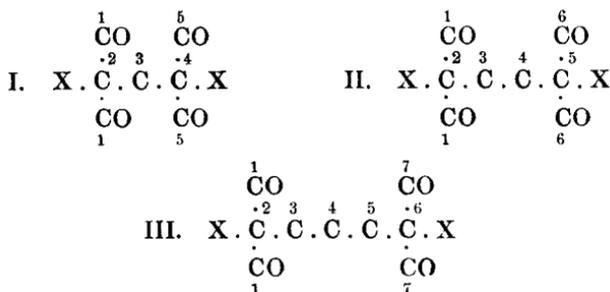


554. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
II. Conjugirte Malonsäureester.

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

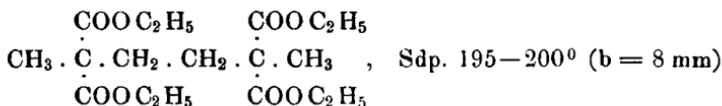
(Eingegangen am 9. November.)

Die Verkettung zweier Malonsäureesterreste durch Umsetzung der Natriumverbindungen mit Dihalogenmethanen hat bisher zu folgenden Typen geführt:



Zur Erzeugung des Typus I hat man sich des Methylenjodids¹⁾, zur Darstellung der Typen II und III des Aethylenbromids²⁾ bzw. Trimethylenbromids³⁾ bedient. Da die Bereitung genügender Mengen reinen Methylenbromids auf grosse Schwierigkeiten stiess, musste der systematische Vergleich des quantitativen Reactionsverlaufs vorläufig auf die beiden Typen II und III beschränkt werden. Hierbei hat es sich aufs Deutlichste ergeben, dass die nach der dynamischen Hypothese vorauszusetzenden Verkettungsschwierigkeiten beim Typus II (Collisionen 1—6) grosse sind, während beim Typus III (Verzweigungen auf den Positionen 1—7) die Verkettung glatter verläuft.

Die Umsetzung von Natriummethylmalonester mit Aethylenbromid führt nach R. Marburg nur zu geringen Mengen des normalen Verkettungsproductes (α -Dimethyldicarboxyadipinsäuretetraäthylester):

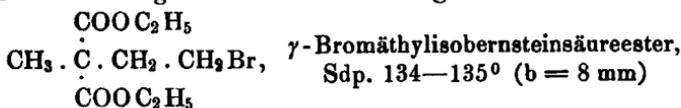


¹⁾ O. Dressel, Ann. d. Chem. 256, 192. — C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 1465. — K. Auwers und F. Thorpe, Ann. d. Chem. 285, 321.

²⁾ W. H. Perkin, Journ. of the chem. soc. 51, 2. — R. Marburg, diese Berichte 28, 8. — J. Kitzing, diese Berichte 27, 1578.

³⁾ W. H. Perkin, Journ. of the chem. soc. 51, 240 und diese Berichte 18, 3248. — A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 101.

Die Verkettung bleibt auf halbem Wege stehen:



Da in Folge dessen natürlich Natriummethylmalonester unange-
griffen bleibt, so ist das lange Andauern der alkalischen Reaction
nicht zu verwundern.

1. Aethylenbromid und Alkylmalonester.

Die im Folgenden gegebenen Zahlen zeigen, dass bei keinem
der verschiedenen Alkylmalonester die normale Verkettung in nennens-
werther Weise eingetreten ist. Die erhaltenen Hauptfractionen sind
als Gemische der Ausgangsester mit den gebromten Estern des eben
formulirten Typus anzusehen. Der relativ grosse Verlust an gas-
förmigen Zersetzungsproducten bei der Destillation ist darauf zurück-
zuführen, dass ein Theil der Ester verseift wurde. Die so entstan-
denen Natriumverbindungen lösten sich im Rohöl und zersetzten sich
dann bei der Destillation. Am Reichlichsten war dies beim Iso-
butylderivat der Fall.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet:

Aethylenbromid,	Sdp. 132° bei 758 mm
Methylmalonsäurediäthylester,	Sdp. 194—200°
Aethyl	› › 205—215°
Propyl	› › 219—230°
Isopropyl	› › 210—220°
Isobutyl	› › 222—232°
Isoamyl	› › 240—250°
Allyl	› › 220—230°

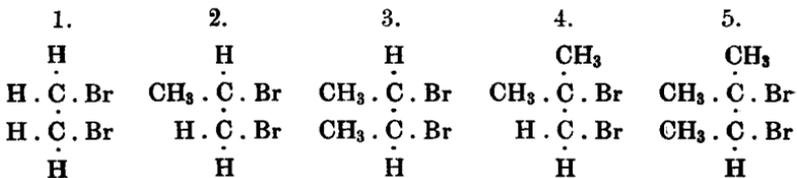
46 g Natrium wurden in 700 ccm absolutem Alkohol gelöst. Je
70 ccm dieser Lösung wurden mit den in der Tabelle angegebenen
Mengen der Alkylmalonester vermischt und nach Zusatz von je 21 g
Aethylenbromid am Rückflusskühler im Warmbad gekocht. Nach
10stündigem Kochen und zwei Nächten langem Stehen reagirten sämt-
liche Portionen noch alkalisch. Daraufhin wurden zu jeder Portion
4 g Aethylenbromid zugefügt. Nach 7stündigem Kochen war noch
immer alkalische Reaction vorhanden. Diese verschwand erst, als
nochmals je 2 g Aethylenbromid zugefügt und noch einmal 7 Stunden
gekocht wurden. Zur Aufarbeitung wurden die erkalteten Massen
mit 75 ccm absolutem Aether versetzt. Das Bromnatrium und die
organischen Natriumsalze wurden abfiltrirt mit Zuhülfenahme von
50 ccm Waschäther. Die ätherisch-alkoholischen Filtrate wurden an
der Luft mit eingesenktem Thermometer bis 100° abdestillirt und so-
dann das erhaltene Rohöl im Vacuum (b = 20 mm) fractionirt bis zur
beginnenden Zersetzung (Z).

Fraction:	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅
20—100°	18.4	1.0	1.9	1.4	4.7	2.4	3.3
100—120°	2.5	20.9	21.9	21.1	5.5	1.3	1.7
120—140°	1.3	Z. 122°	8.2	9.9	14.5	2.4	19.1
140—160°	1.8	—	Z. 135°	Z. 125°	6.0	5.7	5.2
160—180°	Z. 150°	—	—	—	Z. 155°	11.7	3.1
180—200°	—	—	—	—	—	9.6	1.0
Summa:	24.0	21.9	32.0	32.4	30.7	33.1	33.4
Rückstand .	5.5	3.9	3.9	3.4	4.7	5.7	4.5
Gasverlust .	6.7	5.6	10.2	10.4	14.3	11.8	8.6
Rohöl	36.2	31.4	46.1	46.2	49.7	50.6	46.5
Verwendeter Malonester }	35.0	38.0	40.5	40.5	43.0	46.0	40.0

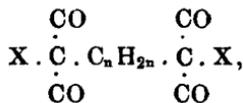
Bei Isoamyl stieg der Druck von 130° auf 100 mm, bei Allyl von 140° allmählich auf 70 mm in Folge von Gasentwicklung.

Dass die Verkettungsschwierigkeiten auch hier unter Umständen überwunden werden können, geht unter anderem hervor aus der Erfahrung J. Kitzing's ¹⁾, welcher das Dimethylproduct durch Umsetzung von Natriummethylmalonester mit Aethylenbromid in Toluollösung erhielt, wozu allerdings 50—60 Stunden lang gekocht werden musste.

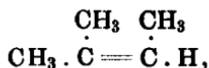
Von dem ursprünglichen Plan, auch den Einfluss der am conjugirenden Reste sitzenden Alkylgruppen zu studiren:



will ich hier nur mittheilen, dass nach meinen eigenen Versuchen, sowie nach freundlicher brieflicher Mittheilung des Hrn. W. H. Perkin jun. auf normalen Verkettungsverlauf in alkoholischer Lösung nicht zu rechnen ist: keine einzige der sub 2—5 formulirten Verbindungen reagirt normal zu



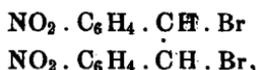
sondern es treten abnorme Producte auf, z. B. aus No. 5 der Kohlenwasserstoff



während sich die Malonsäureesterreste unter einander verketteten.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1578.

Diese Beobachtung habe ich in ganz analoger Weise schon früher beim Dinitrostilbendibromür¹⁾,



gemacht.

2. Trimethylenbromid und Malon(bzw. Methylmalon)ester:

Verwendet: I. 4.6 g Na, 32 g Malonester, 22 g Trimethylenbromid.

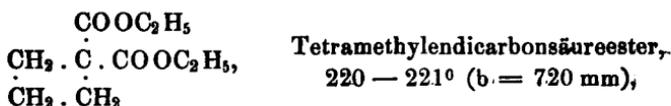
II. 4.6 g » , 35 g Methylmalonester, 22 g »

III. 9.2 g » , 70 g » , 44 g »

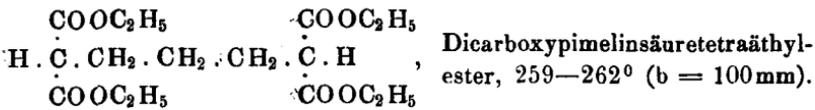
Reaction I war nach zweistündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht, II nach dreistündigem Kochen und Stehen über Nacht, III nach anderthalbstündigem Kochen neutral. Aufarbeitung und Rectification wie im vorigen Kapitel. Bei der Destillation im Vacuum stieg der Druck bei I erst von 240° an auf 60 mm; bei II von 180° an auf 90 mm, war aber bei 200 — 210° wieder auf 20 mm gesunken; bei III stand die Quecksilbersäule während der ganzen Destillation auf 10 mm. Ein Siedepunkt wurde bei 206° beobachtet.

	I	II	III
b	20 mm	20 mm	10 mm
20 — 100°	1.0	1.75	8.5
100 — 120°	9.6	8.3	9.8
120 — 140°	1.85	4.5	2.0
140 — 160°	0.8	1.4	2.0
160 — 180°	0.5	3.55	2.2
180 — 200°	0.5	1.45	2.8
200 — 210°	0.5	1.1	23.0
210 — 220°	0.35	1.8	1.8
220 — 230°	3.4	7.45	1.0
230 — 240°	5.0	1.5	1.7
240 — 245°	3.1	1.0	—
Summa	26.6	33.8	54.8
Rückstand . . .	4.0	3.6	5.0
Gasverlust . . .	4.4	5.1	15.2
Rohöl	35.0	42.5	75.0

Die normalen Verkettungsproducte im Falle I sieden:

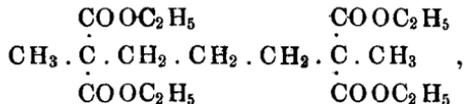


¹⁾ Diese Berichte 21, 2077.



Sie sind daher in obigen Fractionen 100—120° bzw. 230—240° enthalten.

Das normale Verkettungsproduct der Reaction II bzw. III Heptan-2.6-tetramethylsäureäthylester,



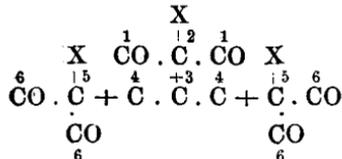
muss danach in den Fractionen II 220 — 230° (b = 20 mm) und III 200 — 210° (b = 10 mm) enthalten sein. Diese farblosen Oele gaben in der That bei der Analyse die erwarteten Werthe:

Ber. für C₁₉H₃₂O₈.

	Procente: C 58.77, H 8.25.	
Gef. II.	»	» 58.79, » 8.30.
III.	»	» 58.21, » 8.21.

3. Allyltribromid und Natrium(bzw. Methyl-)malonester.

Der Typus



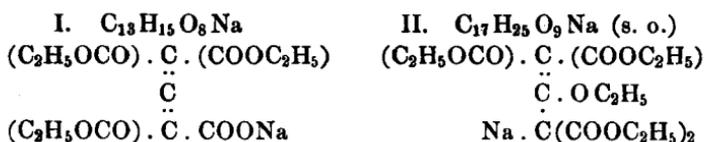
deutet auf besondere Verkettungsschwierigkeiten hin, sind doch die kritischen Positionen 1 bzw. 6 im Malonester durch sechs-, beim Methylmalonester neunfach durch Kohlenstoffatome besetzt. Das folgende Zahlenergebniss bestätigt die Richtigkeit der Voraussicht.

Verwendet:

- I. 4.6 g Na, 32 g Malonester; 46 g Alkohol, 20 g Allyltribromid.
 II. 4.6 g », 35 g Methylmalonester; 46 g », 22 g »

Reaction I wurde nach dreistündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht unterbrochen, da die auftretende intensiv carminrothe Farbe verhinderte, das Eintreten neutraler Reaction zu erkennen.

Reaction II zeigte nach vierstündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht noch deutlich alkalische Reaction. Es wurde daher nach Zusatz von 3 g Bromid noch 2 Stunden lang gekocht. Hierbei war die Farbe so dunkel geworden, dass auf Neutralität nicht geprüft werden konnte. Die Destillation der in derselben Weise wie in Kap. 1 aufgearbeiteten Masse ergab folgendes Bild:



berechnen sich

	C	H	Na
Procente: I.	48.45	4.35	7.14
» II.	51.51	6.31	5.80

Die alkoholisch-ätherischen Filtrate dieser Natriumverbindungen lieferten nach dem Eindampfen und längerem Stehen in der Kälte Krystalle des Acetylentetracarbonsäureesters (Schmp. 76°), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$.

Procente: C	52.83,	H 6.92.
Gef. »	» 53.05, 52.84,	» 6.81, 7.02.

Die ölige Mutterlauge dieser Krystalle betrug, zu constantem Gewicht getrocknet, 23 bezw. 26 g. Bei der Rectification an der Luft wurden die Antheile zwischen 190—200° als Malonester erkannt und durch Ueberführung mittels Natriumäthylat und Jod in Acetylentetracarbonsäureester identificirt¹⁾. Aus den höher siedenden Antheilen (s. Tabelle) konnte noch mehr Acetylentetracarbonsäureester nachgewiesen werden, sodass für den Chabrié'schen Ester fast nichts übrig bleibt, wie die Tabelle zeigt.

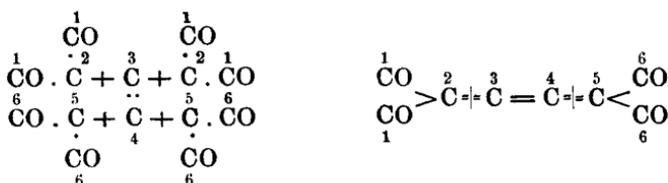
Verwendet in Gramm	Na		Cl		org. Substanz	
	11.5		18.0		81.5	
Gefunden	I	II	I	II	I	II
Na Cl	7.992	7.606	12.336	11.740	8.472	5.254
org. Na-Salze	2.495	3.004	—	—	29.005	32.796
CCl ₄	—	—	2.485	3.479	—	—
Acetylenester	—	—	—	—	12.1	10.7
Malonester	—	—	—	—	12.0	10.7
Nebenfraction	—	—	—	—	11.0	15.3
Summen	10.487	10.610	14.821	15.219	72.577	74.750

Die Differenzen erscheinen gering im Hinblick auf die unvermeidlichen Verluste beim Isoliren der verschiedenen Antheile.

Die Anlagerung von vier Malonsäureesterresten an ein Kohlenstoffatom ist mithin nicht gelungen. Dies erinnert an die seither stets vergeblich angestrebte Erzeugung des Tetraphenylmethans. Auch das

¹⁾ C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. d. Chem. 239, 95.

Hexaphenyläthan hat man bekanntlich bis jetzt nicht erhalten können, wohl aber das Tetraphenyläthylen. Die in den folgenden Kapiteln 5 und 6 beschriebenen Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob auch die Verkettung der Systeme:



auf Schwierigkeiten stösst.

5. Tetrachloräthan und Malonsäureester.

A. Mononatrium. Verwendet: 32 g Ester, 4.6 g Natrium, 46 g Alkohol, 8.3 g Chlorid. Nach 85 stündigem Kochen reagiert das Gemisch noch deutlich alkalisch (Phenolphthaleïn). Dabei war das Entweichen von Acetylgas nur in geringer Menge zu beobachten.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse führte zu keinen isolirbaren neuen Producten, was nicht zu verwundern war, da sich nur 26.95 bezw. 26.89 pCt. Chlor mit dem Natrium umgesetzt hatten.

B. Dinatrium. Verwendet: 32 g Ester, 9.2 g Natrium, 92 g Alkohol, 16.6 g Chlorid. Auch hier war nach 85 stündigem Kochen noch alkalische Reaction vorhanden. Chlor hatten sich 44.63 bezw. 44.90 pCt. umgesetzt. Die entwickelte Gasmenge (Acetylen) war nur gering. Aus der angesäuerten Reaktionsmasse konnten mittels Aether dunkel gefärbte Oele ausgezogen werden, die keine Tendenz zum Krystallisiren besaßen und sich bei der Destillation im Vacuum schon zersetzten, als die Dampftemperatur 150° betrug.

Um zu erfahren, ob das Tetrajodäthan im Stande sei, die der Verkettung sich entgegenstellenden Schwierigkeiten zu überwinden, wurden die folgenden Versuche angestellt.

6. Tetrajodäthan und Malonsäureester.

Das Jodid (Dijodoform) war von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogen und schmolz in Uebereinstimmung mit den Angaben Maquenne's¹⁾ bei 192°. Die Umsetzung vollzog sich viel rascher als bei der im Cap. 5 beschriebenen Chlorverbindung. Gleichwohl hatte eine Verkettung zu den normalen Producten nicht stattgefunden, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

A. Mononatrium in alkoholischer Lösung. Bei Verwendung von 4.6 g Natrium nach halbstündigem Kochen neutral, starker

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 777.

Acetylengeruch. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein Oel und ein bräunliches Pulver. Diese wurden durch Filtriren getrennt. Aus dem Filtrat fällte Aether einen Niederschlag (b), der wie das zuerst gewonnene Pulver (a) an der Luft leicht zerfloss bzw. verschmierte. Die Mengen betragen: a) 16 g. enthaltend 14.4 g NaJ (Volhard'sche Methode), b) 13 g enthaltend 8.58 g NaJ; zusammen also 22.98 g NaJ (ber. 30 g). Organische Natriumverbindungen waren mithin 7.02 g entstanden. Die ätherischen Filtrate, mit dem ursprünglich gewonnenen Oel vereinigt, wurden im Vacuum destillirt. Dabei wurden folgende Fractionen aufgefangen:

I. 120°. Diese erwies sich bei der Rectification an der Luft als Malonester (Sdp. 197°); II. 120—140°; III. 180—200°; diese letzteren Fractionen erstarrten in der Kälte und lieferten nach dem Absaugen auf Thonplatten, Umkrystallisiren aus Ligroin: Dicarbin-tetracarbonsäureester, Schmp. 56° (C_2H_5OCO)₂C : C(COO C₂H₅)₂.

Analyse: Ber. für C₁₄H₂₀O₈.

Procente: C 53.17, H 6.33.

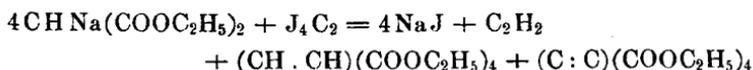
Gef. » » 52.85, » 6.30.

Eine Wiederholung des Versuches, bei welcher längere Zeit bei Anwesenheit von Aether, also bei niedrigerer Temperatur gekocht wurde, gestattete ausser den eben beschriebenen Producten eine kleine Menge Acetyltetracarbonsäureester, Schmp. 76°, nachzuweisen.

B. Dinatrium in alkoholischer Lösung. Bei Verwendung von 4.6 g Natrium trat neutrale Reaction erst nach 12stündigem Kochen ein. Auch hier wurde Acetylen am Geruch erkannt. Die Aufarbeitung lieferte 24.5 g pulverigen Niederschlag, enthaltend 14.2 g Jodnatrium und 10.3 g organische Natriumsalze. Die ätherischen Filtrate gaben Krystalle, die sich als ein Gemenge von Dicarbin-tetra- und Acetyltetracarbonsäureester erwiesen. War somit der Beweis erbracht, dass bei der Umsetzung die Malonesterreste sich unter einander verketteten (anormaler Process), so blieb noch aufzuklären, ob das seines Jods beraubte Aethenradical sich in nennenswerther Menge an dem Zustandekommen der beobachteten Natriumverbindungen betheiligte. Diese selbst luden wegen ihrer Verschmierbarkeit zur näheren Untersuchung nicht ein. Die folgende Tabelle zeigt, dass das Aethenradical zum grössten Theil bei der Umsetzung in Acetylen verwandelt wird. Die Colonne I enthält einen Controlversuch, welcher den Einfluss reiner Natriumäthylatlösung (4.6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol) auf Tetrajodäthen aufklären soll.

	I	II	III
Ccm NaOC ₂ H ₅ -Lösung	5	5	5
Entsprechend Gramm Natrium	0.23	0.23	0.23
Verwendetes C ₂ J ₄	1.33	1.33	1.33
Verwendeter Malonester	—	1.6	0.8
Barometerstand mm	753	753	753
Temperatur des Gases	22°	22°	19°
Gefunden ccm Acetylen	24.2	46.6	44.1
Reducirt auf 0° in 760 mm	22.18	42.72	41.0
Acetylen in Gramm	0.02584	0.0497	0.0477
» » pCt. der Theorie	39.8	76.4	73.4

Hieraus ist ersichtlich, dass sowohl Mono- als Dinatriummalonester nahezu gleiche Mengen Acetylen und zwar etwa doppelt so viel als Natriumäthylat erzeugen. Berücksichtigt man, dass noch eine gewisse Quantität Acetylen beim Sieden des Alkohols zurückgehalten wird, so hat man darauf zu schliessen, dass der Aethanrest an der Verkettung mit Malonesterresten nur in äusserst geringem Betrage theilhaftig sein kann und daher die Gleichung:



den Ausdruck für den abnormen Verlauf des Processes enthält.

Um zu erfahren, ob der Einfluss des Lösungsmittels (Alkohol) dem Verkettungsvorgang schädlich sei, wurden auch Versuche in Xylollösung angestellt. Diese ergaben in der That, dass bis zum Eintritt neutraler Reaction beim Mononatriummalonester (verwendet 0.23 g Na) nur 45.5 — 52.6 pCt. Acetylen entstanden. Aber auch hier trat als abnormes Verkettungsproduct der Acetylentetracarbonsäureester auf, so dass die der Verkettung entgegenstehenden Schwierigkeiten jedenfalls nicht leicht gehoben werden können.

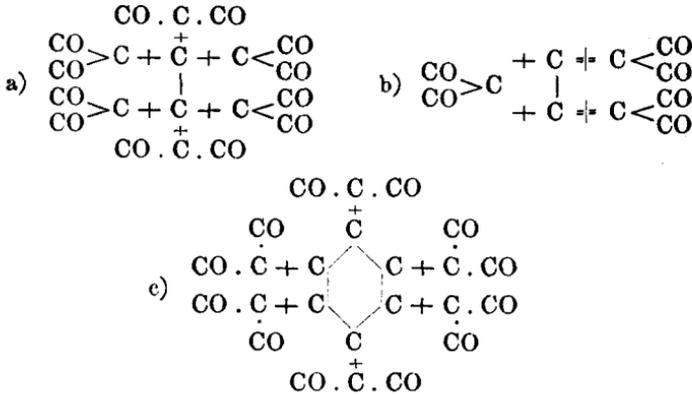
7. Hexachloräthan und Hexachlorbenzol.

Die Einwirkung dieser beiden Chloride auf Mono- bzw. Dinatriummalonensäureester in alkoholischer Lösung vollzieht sich, wie vorauszusehen, sehr träge. Die Aufarbeitung erfolgte nach 85 stündigem Kochen.

- Verwendet: a) 32 g Ester, 4.6 g Na, 7.9 g Perchloräthan.
 b) 32 » » 9.2 » » 15.8 » »
 c) 32 » » 4.6 » » 9.5 g Perchlorbenzol.

- Umgesetzt: a) 37.7 — 37.8 pCt. Chlor.
 b) 59.4 — 59.5 » »
 c) 10.1 — 10.5 » »

Der erwünschte negative Erfolg zeigt an, dass man der Synthese der folgenden, Collisionen an den kritischen Stellen in reichstem Maasse enthaltenden, Systeme grossen Schwierigkeiten begegnen wird.



An der Ausführung der beschriebenen Versuche beteiligten sich die Herren C. Blacher und St. Brzosowski, für deren Hülfe ich gern auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Riga, $\frac{26. \text{ October}}{7. \text{ November}}$ 1895.

555. Carl Hell: Ueber Darstellung von Ketonen aus aromatischen Propenyl- ($\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$) verbindungen.

(Eingegangen am 13. November.)

Im Begriff, eine Mittheilung über Bromderivate des Isoanethols an die Redaction der Berichte abzusenden, erhalte ich von Prof. Wallach in Göttingen einen Separatabdruck einer am 11. Mai d. J. der Kgl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilten und in ihren Nachrichten veröffentlichten Abhandlung nebst einem Schreiben vom 8. d. Mts., worin der verehrte Fachgenosse mir mittheilt, dass er die in meinem Laboratorium gleichfalls schon im vorigen Wintersemester begonnene und seither weiter studirte Reaction über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Dibromide des Anethols und die Aether des Isoeugenols gleichfalls in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen habe, und dass die während des Sommers in seinem Laboratorium ausgeführten Versuche den Reactionsverlauf und die Constitution der bei dieser Reaction erhaltenen Ketone vollständig klargelegt hätten, wie dies aus einer in dem nächsten Hefte der Berichte zu erwartenden Publication zu entnehmen sein werde.