

Anwendung grösserer Mengen Chinolin nach 10—12 Stunden beendigt ist, wie es scheint, ein anderes Produkt erhalten, als das bei der heiss ausgeführten Reduktion entstehende ist. Das, wie schon gesagt, bei 95° C. schmelzende Rohprodukt zerlegt sich bei der Destillation mit Wasserdampf in einen nicht übergehenden Theil, dessen Schmelzp. vorläufig bei 123° C. gefunden wurde, während mit den Wasserdämpfen ein fester, geruchloser Körper vom Schmelzp. 76° C. übergeht. Weiter haben wir diesen Gegenstand bis jetzt nicht verfolgt, und sind auch gern bereit, denselben Herrn Königs auf seinen Wunsch ganz zu überlassen. Nur möchten wir bemerken, dass auch die Jodalkyladditionsprodukte des Chinolins, ebenso wie die daraus dargestellten alkylirten Chinoline beim Behandeln mit Natriumamalgam ebenso leicht reducirt werden, und dass wir die Untersuchung dieser Reduktionsprodukte uns vorbehalten.

Freiburg, den 14. Februar 1881.

**70. F. Urech: Untersuchung der Reaktionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthylester, 1 Molekül auf 1 Molekül, 50 Stunden auf 100° erwärmt.**

(Eingegangen am 16. Februar.)

Anlässlich einer Bestimmung der Bromirungsgeschwindigkeit des neutralen Bernsteinsäureäthylesters (diese Berichte XIII, 1693) wurde die Entstehung von Aethylbromür und Bernsteinsäure in grosser Menge neben viel weniger Bernsteinsäureanhydrid, Bromwasserstoff und zwischen 100° und 200° siedenden, ähnlich wie Bromdampf auf die Augen wirkenden Bromverbindungen beobachtet. In der Absicht, die Reaktionsvorgänge zwischen Brom und diesem Ester qualitativ und quantitativ genauer zu untersuchen, wurde ein neuer Einwirkungsversuch mit 120 g Ester und 110.4 g Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) in zugeschmolzenem Glasgefäss und in siedendem Wasserbade unternommen, der, wenn er auch unvollständig ausfiel, zu früheren Versuchsergebnissen doch einige genauere Angaben in quantitativer Beziehung beibringt und noch mehr bessere Untersuchungen veranlassen wird.

Es war nach etwa 50stündigem Erwärmen die Reaktionsmasse nur noch hell gelbroth, ob sie bei dieser Temperatur nach noch längerem Erhitzen farblos würde, somit alles Brom in Reaktion tritt, entging leider der Feststellung infolge zufällig gehemmten Wasserzufflusses, wodurch das Bad trocken wurde, und höhere Temperatur eintrat. Die Reaktionsmasse war dann ganz farblos, im Uebrigen waren die festen Ausscheidungen von dem Aussehen, wie es in citirter Ab-

handlung beschrieben wurde, auch öffnete sich die Capillare des Glasbehälters beim Anschmelzen nicht.

Nachdem das Flüssige von den festen Ausscheidungen abgezogen und aus ersterem auf dem Wasserbade das Aethylbromür abdestillirt war, wobei etwas Bromwasserstoffdämpfe sich entwickelt hatten, schieden sich noch mehr Krystalle aus. Das davon abgegossene Liquidum wurde im Oelbade mit Anwendung eines mit der Vorlage verbundenen Aspirators destillirt. Anfangs ging wieder Aethylbromür mit wenig Bromwasserstoffdämpfen über, dann zeigte sich schwerere Flüssigkeit (D). Das Thermometer im Dampf zeigte  $70^{\circ}$ , das Oelbad etwa  $130^{\circ}$ . Es setzten sich hierauf im Kühlrohr Krystalle (K) ab und der dunkel gewordene Retortentrückstand (R) erstarrte grösstentheils nach dem Erkalten. Bei der fraktionirten Destillation des Destillates (D) unter gewöhnlichem Druck ging zuerst wieder etwas Aethylbromür über, dann zwischen  $70^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  ein farbloses Liquidum (E) und zwischen  $100^{\circ}$  und etwa  $160^{\circ}$  ein trübes Liquidum (F), das sich in zwei etwa gleich grosse Schichten theilte, die mittelst Scheidetrichter getrennt wurden, beide brannten mit Flamme, die obere ( $\alpha$ ) jedoch unvollständiger als die untere ( $\beta$ ) mehr gefärbte, sie wurden mit wenig Chlorcalcium versetzt, in  $\alpha$  blieb dasselbe fast ungelöst, in  $\beta$  löste sich eine beträchtliche Menge, indem nach und nach wieder zwei etwa gleich grosse Schichten entstanden, die wieder mittelst Scheidetrichters getrennt wurden, nachdem mehr zugesetztes Chlorcalcium, das auf der unteren Schicht schwamm, sich nicht mehr löste. Von der Schicht, welche wenig Chlorcalcium aufgenommen hatte, ( $\alpha'$ ) wurde nach Abdestilliren eine Probe zur Brombestimmung verwendet und 72 pCt. Brom gefunden.

In Untersuchung wurde dann der oben mit R bezeichnete Destillationsrückstand, der eine von brauner Flüssigkeit getränkte, krystallinische Masse war, genommen. Er wurde mit Aethyläther extrahirt, der eine noch immer stark dunkel gefärbte Krystallmasse (R') zurückliess (sie lässt sich mit Thierkohle aus ammoniakalischer wässriger Lösung farblos erhalten). Nachdem aus dem ätherischen Auszug der Aethyläther grösstentheils abdestillirt war, ging ein stechend riechendes Liquidum über, von etwa  $120^{\circ}$  an war das besonders aufgesammelte Destillat (G) trübe, im Kühlrohr setzten sich Krystalle ab, der Kölbchenrückstand war eine schmierige, dunkle Krystallmasse (R''), bis dahin war das Thermometer auf  $210^{\circ}$  gestiegen. Das trübe Liquidum (G) war nach einigen Tagen grösstentheils erstarrt, von anhaftender, stechend riechender Flüssigkeit durch Waschen mit Aether befreit, wurde eine weisse, krystallinische Masse (H) erhalten, deren Schmelzpunkt unter Blasenwerfen und Zersetzung bei  $280^{\circ}$  lag, ihre Löslichkeit in Wasser und Aether ist etwa mit der der Bernsteinsäure zu vergleichen, ihr Kohlenstoffgehalt wurde gefunden zu 40.22 pCt.,

der Gehalt an Wasserstoff zu 4.47 pCt., woraus sich die atomistische Formel  $C_3H_4O_3$  ableitet;  $C = 40.9$ ,  $H = 4.54$ .

Die wässrige Lösung reagirt sauer, mit verdünnter Silberlösung versetzt, entsteht in beträchtlicher Menge ein feinpulvriger, weisser Niederschlag, der sich am Lichte nicht schwärzt, der Silbergehalt wurde zu 62.22 und 62.13 gefunden.

Die Entstehung einer Säure von der Zusammensetzung  $C_3H_4O_3$  oder eines Multiplums davon ist nicht geradezu als unmöglich zu bezeichnen, aber ihre Entstehung weniger vorausszusehen, als diejenige von Fumarsäure, deren Kohlenstoffgehalt 41.38 pCt., der Wasserstoffgehalt aber bedeutend weniger, nämlich nur 3.44 pCt. beträgt.

Folgendes sind die Gewichtsmengen, die von entstandenen Einwirkungsprodukten der 110.5 g Brom auf 120 g Bernsteinsäureäthylester gewonnen wurden. Bis zu 40 pCt. liessen sich 65 g bromwasserstoffhaltiges Aethylbromür auf dem Wasserbad abdestilliren, aus welcher Menge nach Schütteln mit Calciumhydroxyd und Chlorcalcium und Rectifikation mit Glinisky's Dephlegmator 45 g bei 40° siedendes Aethylbromür erhalten wurden. Die krystallinische, feste Ausscheidung vor Abdestilliren des Aethylbromürs wog 42 g; etwa 6 g davon konnten als Bernsteinsäureanhydridkrystalle ausgelesen werden. Nach Abdestilliren des Aethylbromürs schieden sich noch 4 g Krystallinisches aus. Nach Destillation des flüssig Gebliebenen bis gegen 200° betrug die Menge der im Retortenrückstand erstarrten, mit Aethyläther gewaschenen Masse 25 g. Der Waschäther enthielt etwa 10 g fest werdende Substanz, woraus durch Destillation nur etwa 2 g bei 280° Schmelzendes erhalten wurde.

In Summa wogen die festen, krystallinischen Ausscheidungen 80 g, eine Gewichtsmenge, die der im angewandten Bernsteinsäureester enthaltenen Bernsteinsäureradical sehr nahe kommt. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aethyläther liessen sich aus derselben noch etwa 3 bis 4 g flüssige Bromverbindungen erhalten, deren Bromgehalt 27 pCt. betrug, ein Monobrombernsteinsäureäthyläther verlangt 31.6 pCt.

An reinem Aethylbromür wurde nicht viel mehr als ein Drittel der dem im Ester enthaltenen Aethyl äquivalenten Menge gewonnen, und von höher siedenden, bromirten Verbindungen wurden höchstens 5 g und etwa eben so viel Wasser gewonnen; das an der angewandten Gesamtmenge von Ingredienzien Fehlende, das ist  $230 - (80 + 50 + 10) = 90$  g, war theils Bromwasserstoff, theils bei nachfolgenden Destillationen auftretendes Aethylbromür, theils den krystallinischen Ansscheidungen in dem Retortenrückstande anhaftende, bromirte, flüssige Verbindungen, und darunter von der hoch siedenden Bromverbindung  $\alpha'$ , theils Wasser und wahrscheinlich auch wenig unveränderten oder bromirten Bernsteinsäureäthylesters und ausserdem

noch die unvermeidlichen, infolge der Destillationen entstehenden, dunklen, sehr kolenstoffreichen Produkte.

Diese Versuchsergebnisse ermöglichen noch nicht zwischen Ingredienzien und Endprodukten Gleichungen aufzustellen, die den Reaktionsgang qualitativ und quantitativ darstellen, einmal deshalb nicht, weil etwa 40 pCt. der Produkte während der oft längere Zeit unterbrochenen, chemischen Manipulationen der Bestimmung entgingen, davon wenigstens die Hälfte des angewandten Broms in Substitutionsprodukten, dann aber auch, weil die Trennungsmethoden mittelst Destillation selbst neue Reaktionen verursachen, ausgenommen vielleicht das Abdestilliren des Aethylbromürs im Wasserbade von höchstens 80°, wenn nicht etwa die Entfernung des Aethylbromürs mit neuen Reaktionen verbundene, neue Gleichgewichtszustände veranlasste, was durch Destillationen nicht erreichbar ist. Eine Abschätzung des qualitativen und quantitativen Reaktionsverlaufes oder richtiger der Qualität und Quantität der Endprodukte muss für diese obige Untersuchung deshalb die Wirkungen, die durch nicht beabsichtigte Einwirkung späterer Einflüsse nach dem 50stündigen Erwärmen im siedenden Wasserbade eintreten, hinzunehmen.

Da nur 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Ester gemischt wurde, aber theils durch das 57stündige Erwärmen, theils durch die nachfolgenden Destillationen bis gegen 300° weitaus der grössere Theil des Säureradicals des Esters zu Säure regenerirt wurde, so wird die Bromirung der Hauptmenge nach nicht im Säureradical, sondern im Alkoholradical stattfinden, es ist dies auch deshalb schon zu vermuthen, weil bekanntlich Bernsteinsäure ohne Wasserzusatz bei 100° nicht bromirt wird, immerhin darf Säure und Ester in dieser Hinsicht nicht als übereinstimmend vorausgesetzt werden. Bernsteinsäureanhydrid wird hingegen bromirt und da solches hier entstanden war, so kann davon wohl etwas bromirt worden sein und vielleicht davon das Auftreten von etwas einer Säure von der Zusammensetzung der Fumarsäure abstammen, die Bedingungen dazu waren vorhanden, nämlich Wasser, das gefunden wurde, und eine Destillationstemperatur von gegen 300°, bei welcher sich Brombersteinsäure in Fumarsäure und Bromwasserstoff spaltet.

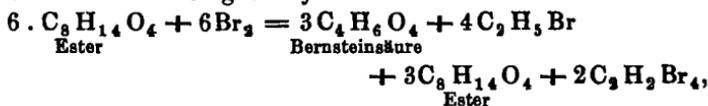
Die Bromirung des Aethylalkoholradicals schliesst die Bildung von Bromwasserstoff in sich, zwischen Bromwasserstoff und Ester findet Umsetzung statt zu Bernsteinsäure und Aethylbromür, die Umsetzung ist jedoch nur eine partielle, die Grenze derselben, d. h. der Gleichgewichtszustand tritt für bestimmten Temperaturzustand des Systems nach bestimmter Zeitdauer ein, die Umsetzung ist schneller und erreicht höhere Grenzen bei höherer Temperatur als bei niedriger,

wie Berthelot<sup>1)</sup> für Essigsäureäthylester und Salzsäure es bestimmt hat.

Da bei obigem Versuch nur 1 Molekül Brom mit 1 Molekül Bernsteinsäureester gemischt wurde, so könnte überhaupt nur dann alles Aethyl zu Aethylbromür werden, wenn aus der ganzen Menge Bernsteinsäureradical Fumarsäure oder ein Isomeres davon entstände, was nicht statt fand.

Es kann aber auch nicht einmal aus der Hälfte des vorhandenen Aethyls Aethylbromür werden, weil der hierzu, resp. zum Umsatz mit Ester nöthige Bromwasserstoff nur unter Bildung bromirten Aethylbromids, vielleicht auch unter Bromalbildung entsteht. Die ausgeschiedene Bernsteinsäure und geringe Anhydridmenge betrug, bevor über 100° destillirt wurde, 45 g, und die Aethylbromürmenge etwa 60 g, Mengen, die dem Verhältniss der Radicale im Bernsteinsäureester nicht entsprechen. Anzunehmen, dass ausserdem noch grössere Mengen Bernsteinsäure in der übrigen Reaktionsmasse, die jedenfalls noch unveränderten Ester enthielt, gelöst blieb, ist unwahrscheinlich, da die Säure auch darin schwer löslich ist, nach längerem Stehen scheiden sich z. B. die geringen Bernsteinsäuremengen, die bei der Destillation des Esters durch Dissociation entstehen, krystallinisch aus. Obige gefundenen Gewichtsverhältnisse entsprechen etwa 3 Molekülen Bernsteinsäure auf 4—5 Moleküle Aethylbromür. Bei der Entstehung dieser beiden Verbindungen auf oben angegebenem Wege kann, je nachdem die Bromwasserstoff liefernde Bromirung mehr oder weniger vielfache Substitutionsprodukte liefert, mehr oder weniger Aethylbromür entstehen.

Folgende Gleichung entspräche z. B. etwa 40 g entstandener Bernsteinsäure und 80 g Aethylbromür



so wie der vollständigen Bindung des Broms, wie das Aussehen der Reaktionsmasse nach 57stündigem Erhitzen im Wasserbade es zeigte; die Formel  $2\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  soll hier nur die Bedeutung einer Collectivformel nicht nachgewiesen haben.

Ueber die folgenden Reaktionsvorgänge, durch welche die zweite Hälfte der Bernsteinsäure regenerirt wurde und welche Reaktionsvorgänge durch die zur analytischen Bestimmung angewandten Destillationen über 100° stattfanden, kann aus obigem Versuche nichts Sicheres entnommen werden, vielleicht wirken die höher bromirten Aethane zum Theil wie Bromwasserstoff auf noch unveränderten Bernsteinsäure-

<sup>1)</sup> Essay de mécanique chimique, t. II, pag. 674.

athylester, nämlich unter Bromwasserstoffabspaltung Bernsteinsäure und Aethylbromür bildend, oder statt des letzteren kohlenstoffreichere Bromverbindungen durch Vereinigung unter sich oder mit dem Aethylschaffend. Ob das Auftreten von Wasser etwa mit dem von Bernsteinsäureanhydrid in Zusammenhang steht, so dass auch Aethylen resp. Aethylenbromid entstünde, oder ob es etwa das Anhydrirungsprodukt entstandener Bernsteinsäure durch Bromwasserstoff ist, sind noch unerledigte Fragen.

Stuttgart, chem. Laborat. der techn. Hochschule, Februar 1881.

## 71. L. Claisen: Condensationen der Aldehyde mit Acetessig- und Malonsäureäther.

### I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die auf der Condensation aromatischer Aldehyde mit einbasischen Fettsäuren beruhenden Perkin'schen Synthesen der Zimmtsäure und ihrer Homologen legen die Frage nahe, ob man nicht in ähnlicher Weise durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Gemische von Fettaldehyden und einbasischen Fettsäuren, zu den Gliedern der Crotonsäurereihe gelangen könne. Zahlreiche Versuche, die ich in dieser Absicht anstellte und bei denen ich auf Gemenge von Aldehyd oder Acetal mit Essigsäure, Essigäther und Essigsäureanhydrid wasserentziehende Mittel einwirken liess, führten indess nicht zu dem gewünschten Resultate; in allen Fällen erstreckte sich die Condensation lediglich auf den Aldehyd, der, ohne in das Molekül der Essigsäure einzugreifen, in Crotonaldehyd und Aldehydharz umgewandelt wurde. Erst als ich statt der Essigsäure resp. des Essigäthers das Acetylderivat des letzteren, den Acetessigäther, anwandte, fand, und zwar mit überraschender Leichtigkeit, eine wechselseitige Einwirkung in der Weise statt, dass sich ein Molekül Acetessigäther mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigte. Ganz nach demselben Reaktionsschema vermag sich auch Benzaldehyd mit Acetessigäther zu einem entsprechend zusammengesetzten Condensationsprodukte zu verbinden.

### Condensation von Acetaldehyd und Acetessigäther.

Ein mit Eiswasser gut abgekühltes Gemisch von Aldehyd und Acetessigäther, gleichviel Moleküle beider enthaltend, vermag fast die Hälfte seines Gewichtes an trockenem Salzsäuregas zu absorbiren.