

397. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In dem letzten Heft dieser Berichte (Seite 1787) publicirte ich eine kurze Abhandlung über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Malonsäureäther, und erwähnte am Schluss derselben, dass ich mit ähnlichen Ringschliessungen, unter anderen mittelst Aethylenbromids beschäftigt sei. Ich werde jetzt kurz die Resultate angeben, die ich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther erhalten habe.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther.

5 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und 26 g Acetessigäther unter Abkühlung langsam zugegeben. Hierauf wurde das Ganze mit 38 g Aethylenbromid versetzt und auf einem Wasserbad 8 Stunden gekocht. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem abgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde sofort mit noch einmal 5 g Natrium (in Alkohol gelöst) versetzt, und 10—12 Stunden auf einem Wasserbad erhitzt.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktionirt.

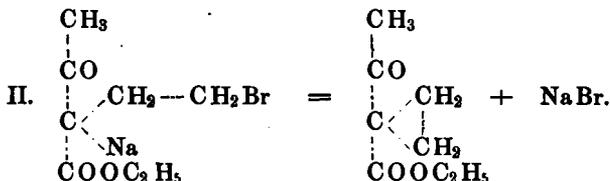
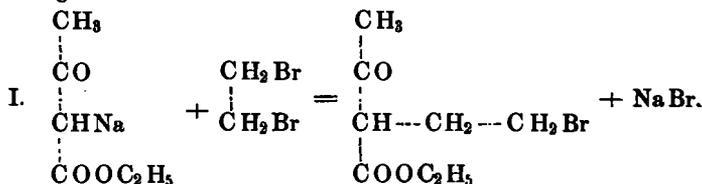
Schliesslich bekam man ein Oel, welches constant bei 197—200° übergang und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Aethers der Carbonsäure des Acetyltrimethylens übereinstimmen.

	I.	Gefunden II.	III.	Berechnet für CH ₂ —CH ₂
				CH ₃ —CO—C—COOC ₂ H ₅
C	61.02	61.16	61.12	61.54 pCt.
H	8.10	7.99	8.05	7.69 »
O	30.88	30.85	30.83	30.76 »

Eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Hofmann in Anilindampf gab:

	Gefunden	Berechnet für CH ₂ —CH ₂
		CH ₃ —CO—C—COOC ₂ H ₅
D	4.94	5.39

Dieser Aether entsteht also unzweifelhaft nach den folgenden Gleichungen:



Er bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch, das, wie schon erwähnt, bei etwa 193—195° siedet.

Die Ausbeute ist in diesem Fall viel schlechter wie bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther. Es bilden sich namentlich viele hoch siedende Körper, die wahrscheinlich Produkte der Einwirkung von 2 Molekülen Aethylenbromid auf ein Molekül Acetessigäther sind.

Um die dem Aether entsprechende Säure zu bekommen, wurde der reine Aether mehrere Tage mit ziemlich concentrirtem alkoholischem Kali stehen gelassen.

Hierauf wurde das Produkt mit Wasser verdünnt, etwas unveränderter Aether durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit wurde dann von Neuem mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine fast farblose ölförmige Säure zurück, welche behufs Entfernung von Aether und etwas Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure 8 Tage stehen gelassen wurde.

Die Analyse dieser rohen Säure gab Zahlen, welche ziemlich gut mit der Formel der Carbonsäure des Acetyltrimethylens übereinstimmen:

		Berechnet für
		$\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_2$
	Gefunden	$\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOH}$
C	56.68	56.25 pCt.
H	6.67	6.25 >
O	36.65	37.50 >

Diese Säure bildet ein sehr dickes Oel, welches nicht fest erhalten werden konnte. Im Reagenzglas für sich, oder mit verdünnter

Schwefelsäure erhitzt, giebt sie reichlich Kohlensäure ab, unter Bildung von Oelen, die dem Geruch nach lebhaft an Acetyltetramethylen erinnern, allein die Zersetzung erwies sich später als durchaus nicht so einfach, wie bei der Carbonsäure des Acetyltetramethylens, wobei, obschon hauptsächlich hochsiedende Oele entstehen, jedoch immerhin eine beträchtliche Quantität Acetyltetramethylen erhalten wurde. In der nächsten Zeit hoffe ich über die Zersetzungsprodukte der Carbonsäure des Acetyltrimethylens berichten zu können.

Um sicher zu sein, dass diese Säure wirklich vorlag, wurde sie in Ammoniak gelöst, und bis zur Krystallisation über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen. Dann wurde das Ammoniaksalz in Wasser gelöst und das Silbersalz durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisirt beim Eindunsten in Warzen, die für diese Säure sehr charakteristisch sind. Die Analyse gab:

Gefunden		Berechnet für $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{COO Ag} \end{array}$
C	30.92	30.64 pCt.
H	3.26	2.98 »
Ag	45.41	45.95 »
O	20.41	20.42 »

Zwei Silberbestimmungen gaben:

I.	II.
46.01	45.60 pCt.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigäther.

Um Verbindungen des Benzoyltrimethylens zu bekommen, wurde die Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigäther studirt. Zu diesem Zweck wurden 2.5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung 20 g reinen Benzoylessigäthers zugegeben. Das Ganze wurde mit 20 g Aethylenbromid versetzt und in einer Selterswasserflasche 6 Stunden auf 100° erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde dann von dem abgeschiedenen Bromnatrium filtrirt, der Alkohol abdestillirt und nach der Abkühlung eine Lösung von wieder 2.5 g Natrium in wenig Alkohol zugegeben. Nach dem Erhitzen auf 100° während 8—10 Stunden reagirte das Gemisch fast neutral. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, und das abgeschiedene gelbe Oel mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb das Produkt der Reaktion als sehr dickes Oel zurück, welches beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht erstarrte. Da der Aether nicht rein erhalten werden konnte, wurde derselbe durch Stehenlassen mit

Kali gleich in die Säure umgewandelt. Das Produkt wurde dann in Wasser gelöst, etwas unverseifter Aether durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene halb feste Säure wurde dann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung eingedampft. Es blieb eine braungefärbte krystallinische Masse zurück, die aber nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller fast farblos erhalten wurde.

Die so gereinigte Säure krystallisirt aus der ätherischen Lösung beim langsamen Verdunsten in grossen sehr schönen Krystallen, die nach den Messungen von Professor Haushofer zu dem monoklinen System gehören; die Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für CH ₂ ---CH ₂
	I.	II.	
			C ₆ H ₅ ---CO---C---COOH
C	69.19	69.77	69.47 pCt.
H	5.28	5.43	5.27 »
O	25.53	24.80	25.26 »

Es war also die Carbonsäure des Benzoyltrimethylens. Sie schmilzt bei 148—149° unter Kohlensäureentwicklung. In Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlensstoff ist sie leicht löslich, und krystallisirt am besten aus der Lösung in Aether beim langsamen Verdunsten. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen und daraus durch Säuren als glänzend krystallinische Masse unverändert abgeschieden. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz als weissen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet für CH ₂ ---CH ₂
		C ₆ H ₅ ---CO---C---COOAg
C	44.26	44.44 pCt.
H	3.20	3.04 »
Ag	36.36	36.36 »
O	16.23	16.16 »

Um den Aether dieser Säure rein zu erhalten, wurde das Silbersalz zunächst mit einem Ueberschuss von Jodäthyl erwärmt, von dem abgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt und fraktionirt. Derselbe siedet so gut wie unzersetzt bei 280—283° und bildet ein fast farbloses Oel, von schwachem Geruch, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel des Aethers der Carbonsäure des Benzoyltrimethylens übereinstimmte.

		Gefunden		Berechnet für CH ₂ ---CH ₂
	I.	II.		C ₆ H ₅ ---CO---C---COOC ₂ H ₅
C	71.04	71.63		71.56 pCt.
H	6.48	6.47		6.42 »
O	22.48	21.90		22.02 »

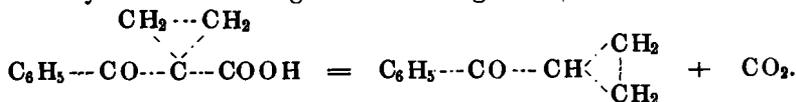
Um die Spaltungsprodukte zu untersuchen, wurde die Säure (9 g) in einem Oelbad auf 200° erhitzt, so lange sich noch Kohlensäure entwickelte, und dann das zurückbleibende Oel fraktionirt. Zwischen 235—242° destillirten 6.1 g über als ein farbloses Oel von angenehmem an Benzoyltetramethylen erinnerndem Geruch. Nach oft wiederholtem Fraktioniren siedete weitaus die Hauptmenge constant bei 239—239.5° und gab bei der Analyse folgende Zahlen, die mit der Formel des Benzoyltrimethylens übereinstimmen.

			Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	III.		C ₆ H ₅ ---CO---CH<CH ₂ CH ₂
C	82.05	81.90	81.82		82.19 pCt.
H	7.15	7.39	7.05		6.85 »
O	10.80	10.71	11.13		10.96 »

Zwei Dampfdichtebestimmungen nach der Methode von Hofmann in Anilindampf gaben:

		Gefunden		Berechnet für
	I.	II.		C ₆ H ₅ ---CO---CH<CH ₂ CH ₂
D	5.34	5.21		5.04.

Benzoyltrimethylen entsteht aus der Carbonsäure des Benzoyltrimethylens nach der folgenden Gleichung:



Nach dieser Gleichung sollte aus 9 g Säure 6.9 g Benzoyltrimethylen entstehen, und in der That bekam man, wie oben erwähnt, 6.1 g, so dass die Zersetzung als quantitativ angesehen werden kann.

In kurzer Zeit hoffe ich sowohl über diese Körper, wie auch über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther weiter berichten zu können.

Zu gleicher Zeit bin ich damit beschäftigt, mittelst Dichlorhydrin, Propylenbromid u. s. w. ähnliche Ringschliessungen zu bewerkstelligen.