

Synthese von Valeriansäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
15 g Kaliumäthylmalonat zu 25 ccm gelöst.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
50 ccm Kaliumbutyratlösung (0.6 g im ccm).	

Stromstärke 2.6 Amp. Spannung 13 Volt.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Procente: CO₂ 76—73.8; O 1.0—1.2; CO 0.7—0.8; Rest 22,2—24.2.

Auch hier wurde dieselbe Flüssigkeit ein zweites Mal elektrolytirt. Die aus dem Ester gewonnene Valeriansäure ergab zwar bei der Analyse keine ganz genau stimmenden Zahlen, es ist jedoch zweifellos solche vorhanden. Durch weitere Versuche soll erst noch genügendes Material zu einer schärferen Reinigung gewonnen werden.

Trichloressigsäure und Chlormagnesium.

Wir konnten hierbei zunächst nur den Körper von Elbs¹⁾ und etwas Hexachloräthan finden.

Die Versuche zur Darstellung von Propylbenzol sind noch im Gange.

484. Carl Hell: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf halogenirte Fettsäuren.

(Eingeg. am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

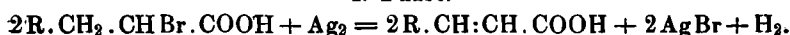
Bei den zahlreichen Untersuchungen, die ich über die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf die Aethylester monohalogenirter Säuren der aliphatischen Reihe angestellt habe, wurde im Allgemeinen die Thatsache festgestellt, dass der Verlauf dieser Reaction keineswegs ein so einfacher ist, wie man dies aus den Mittheilungen von J. Wislicenus²⁾, welcher diese synthetische Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren zuerst anwandte, erwarten durfte, sondern dass hierbei neben einer grösseren Menge zurückgebildeten Fettsäureesters und eines der Acrylsäurereihe angehörigen Esters bezw. dessen Polymeren in allen Fällen zwei isomere Dicarbonsäureester gebildet werden, welche entweder, wie es bei den α -halogenirten Fettsäuren der normalen Reihe der Fall ist, aus den beiden stereochemisch verschiedenen Modificationen der symmetrischen dialkylirten Bernsteinsäuren bestehen oder wie bei dem α -Bromisobuttersäureester aus dem Tetramethylbernsteinsäureester und wie es die Untersuchungen von Auwers

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 104.

²⁾ Ann. d. Chem. 149, 215; diese Berichte 2, 720.

und V. Meyer wahrscheinlich machen, aus Trimethylglutarsäureester bestehen. Zur Erklärung dieser Verhältnisse hatte ich¹⁾ schon zu einer Zeit als die van't Hoff-Le Bel'schen Lehren über die Lagerung der Atome im Raum noch nicht der allgemeinen Anerkennung sich erfreuten wie heute, angenommen, dass die Einwirkung des Silbers auf die halogenirten Fettsäuren nicht immer darin bestehe, dass einfach die Bromatome entzogen werden und eine Verbindung der freigewordenen Affinitäten der Kohlenstoffatome eintrete, sondern dass vielmehr unter dem Einfluss des Silbers die Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Säure stattfinde, die dann entweder als solche sich abscheide oder in eine polymere Verbindung sich umwandle. Der abgespaltene Bromwasserstoff soll dann mit dem Silber sich zu Bromsilber und Wasserstoff umsetzen, der in diesem Entstehungszustand entweder den Ester der ungesättigten Säure zu der ursprünglichen Fettsäure regenerire oder indem er sich nach Art der Pinakonbildung an zwei Moleküle der ungesättigten Säure anlagere, eine Verbindung derselben unter Bildung von zwei isomeren Dicarbonsäuren hervorrufe, so dass der Gesamtvorgang in zwei durch das folgende Schema versinnbildlichten Phasen sich abspielen würde:

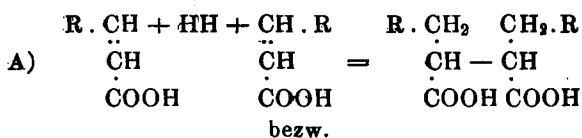
I. Phase.



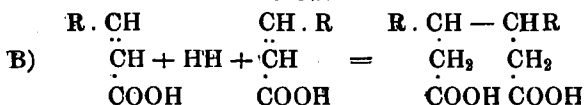
II. Phase.



oder



bezw.



Zur experimentellen Prüfung dieser Annahmen hatten Rothberg und ich²⁾ die bei der schon von Wislicenus studirten Einwirkung des Silbers auf α -Brompropionsäureester entstehenden Producte aufs Neue und Eingehendste untersucht und zweifellos festgestellt, dass

¹⁾ Hell, diese Berichte 6, 28; Hell und Wittekind, diese Berichte 7, 319; Hell und Waldbaur, ebenda 10, 2229, ausführlicher Inauguraldissertation Tübingen 1878; Hell und Mühlhäuser, diese Berichte 13, 473; Hell und Mayer, diese Berichte 22, 48, ausführlicher Inauguraldissertation Tübingen 1888.

²⁾ Diese Berichte 22, 60.

keine Spur der namentlich durch die Untersuchungen von Dieterle und mir¹⁾ so gut charakterisirten Adipinsäure auftritt, sondern dass abgesehen von Acrylsäure und deren Polymeren unter einer reichlichen Rückbildung von Propionsäureester nur noch die beiden stereochemisch isomeren Modificationen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren sowie, was von besonderem Interesse war, auch eine nicht unerhebliche Menge des Pyrocinchonsäureanhydrids nachgewiesen werden konnte.

Nach diesen Beobachtungen war es nicht mehr möglich, die oben entwickelte Ansicht über die Bildung der Dicarbonsäuren bei der Einwirkung des Silbers auf die halogenisirten Fettsäuren in ihrem ganzen Umfang aufrecht zu erhalten. Man wäre genöthigt gewesen, wenn man die I. Phase der Reaction als experimentell erwiesen annehmen will, die in der II. Phase stattfindende Wasserstoffanlagerung und Verbindung der zwei Säuremoleküle nur in der dem Schema A entsprechenden Weise vor sich gehen zu lassen, eine Nöthigung, für die ein innerer Grund mir nicht vorhanden zu sein scheint.

Aber auch gegen die von Auwers und Victor Meyer²⁾ gemachten Voraussetzungen, um das gleichzeitige Auftreten von Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure bei der Einwirkung des Silbers auf α -Bromisobuttersäureester zu erklären, lassen sich gewisse Bedenken erheben. Abgesehen davon, dass die von den genannten Forschern vorausgesetzte Abspaltung von Bromwasserstoff und gleich darauf wieder erfolgende Anlagerung desselben zu der β -Bromisobuttersäure unter dem Einfluss des fein vertheilten Silbers mir nicht recht plausibel erscheint, lässt sich die noch viel schwerer wiegende Frage aufwerfen, warum bei dieser Reaction nur zwei und nicht drei isomere Dicarbonsäuren beobachtet werden, sowie der weitere ebenfalls sehr gewichtige Einwand entgegenhalten, dass bei denjenigen α -halogenisirten Fettsäuren, die neben dem Halogen noch ein Wasserstoffatom in der α -Stellung enthalten, bei der Einwirkung des Silbers stets nur Dialkylbernsteinsäuren, niemals aber alkylirte Glutarsäuren beobachtet worden sind, obgleich hier mit der gleichen Leichtigkeit die Abspaltung von Bromwasserstoff und Wiederanlagerung zu einer β -Bromfettsäure stattfinden könnte.

Man wird zugeben müssen, dass diese Einwände durchaus berechtigt sind, und dass alle bisher über den Verlauf der complicirten Reaction gemachten Erklärungsversuche noch nicht nach allen Richtungen hin befriedigen.

Unter diesen Umständen komme ich auf eine Erklärung zurück, die ich schon vor 17 Jahren als eine dritte Möglichkeit ins Auge gefasst habe, und die ich hier am besten wortgetreu aus der 1878 ga-

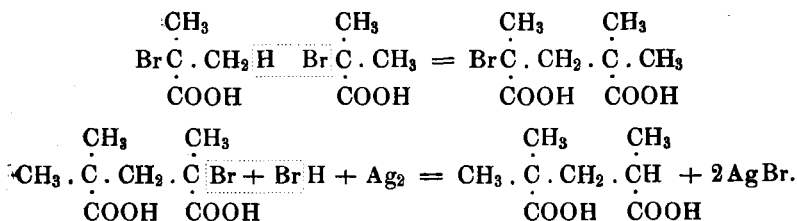
¹⁾ Diese Berichte 27, 2221.

²⁾ Diese Berichte 23, 295.

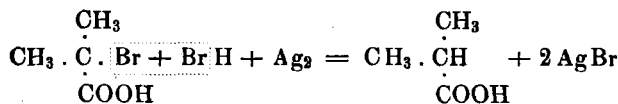
druckten Inauguraldissertation von A. Waldbaur, Tübingen wiederhole.

Nachdem die Eventualität von Wasserstoffverschiebungen beim Zusammentritt der durch die Wegnahme der Bromatome freiwerdenden Radicale, dann weiter die Theilnahme einer etwa vorhandenen oder während der Reaction entstandenen β -Bromisobuttersäure besprochen, aber als wenig wahrscheinlich bezeichnet wurde, heisst es auf Seite 60 weiter:

»Eine dritte Möglichkeit endlich ist die, dass die Reaction in einer ähnlichen Weise verläuft, wie sie von Zincke bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylchlorid und aromatische Kohlenwasserstoffe beobachtet wurde, so nämlich, dass unter Bromwasserstoffzutritt die Vereinigung der beiden Bromisobuttersäuremolekeln stattfindet, während gleichzeitig der gebildete Bromwasserstoff unter dem Einfluss des Silbers auf die gebromte Säure reducierend wirkt, etwa wie es folgendes Schema veranschaulichen soll:



Durch diese Auffassung der Reaction fände mamentlich auch die immerhin in beträchtlicher Menge stattfindende Rückbildung von Isobuttersäure ihre einfachste Erklärung; man hätte nur anzunehmen, dass die gebildete Bromwasserstoffsäure auf unveränderte Monobrombuttersäure in der angedeuteten Weise gemäss der Gleichung:



reducierend wirkt.«

Ich bin mir wohl bewusst, dass auch gegen diese Auffassung der Reaction sich mancherlei Bedenken geltend machen werden; aber andererseits muss ich auch gestehen, dass diese schon vor 17 Jahren ausgesprochene Ansicht auch heute noch, nachdem ich diese Reaction durch meine Schüler in der mannichfachsten Weise habe ausführen lassen und nachdem durch die umfassenden Untersuchungen von Auwers die Constitution der beiden aus α -Bromisobuttersäure und Silber entstehenden Dicarbonsäuren in der That von derjenigen Constitution sich herausgestellt haben, welche damals schon vermuthungs-

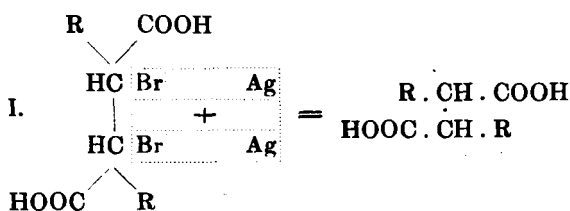
weise für sie angenommen worden war, als die am besten den Beobachtungsergebnissen entsprechende ist.

Nach meiner Ansicht kommen bei der Bildung der Dicarbonsäuren aus α -halogenirten Fettsäuren nur zwei Reactionen in Betracht. Die eine, die directe, besteht in der Herausnahme des Broms durch das Silber und Verkettung der hierbei frei werdenden Kohlenstoffaffinitäten. Die andere, die indirecte, vollzieht sich nach dem soeben erläuterten Schema, wobei bei solchen Säuren, die neben dem Brom noch ein Wasserstoffatom in der α -Stellung enthalten, die Bildung des Bromwasserstoffs aus dem Brom des einen und dem Wasserstoff des andern Moleküls erfolgt, während bei solchen halogenirten Säuren, welche keinen Wasserstoff neben dem Halogen enthalten, eine benachbarte Alkylgruppe den nothwendigen Wasserstoff liefert.

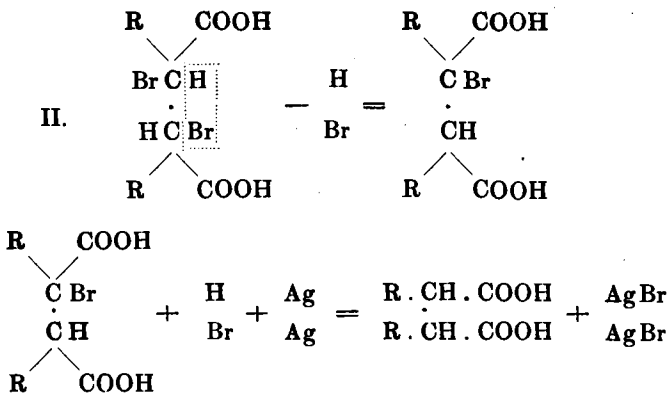
Diese Ansicht erklärt, warum im Falle der Bromisobuttersäure neben der durch die directe Reaction entstehenden Tetramethylbernsteinsäure nur noch eine isomere, die Trimethylglutarsäure, auftritt, und ist aber auch im Einklang mit den weiteren Thatsachen, dass bei α -bromirten Säuren, welche die Gruppe $-\text{CHBr}-$ enthalten, die beiden stereochemisch isomeren Dialkylbernsteinsäuren entstehen.

Ja es ist vielleicht gerade das Entstehen von zwei isomeren Modificationen wohl auf nichts anderes zurückzuführen, als dass bei der Bildung zwei verschiedene Reactionen, eine directe und eine indirecte thätig gewesen sind, während wenn nur eine einzige Ursache mitgewirkt hätte, das Auftreten von zwei Modificationen weniger verständlich wäre.

Bei dem heutigen Stande der Stereochemie und mit Berücksichtigung des von Wislicenus ausgesprochenen Grundsatzes von der Auswahl gewisser bevorzugter Stellungen kann man sich die Bildung der einen Modification durch die directe Reaction (Wegnahme des Broms durch das Silber und directe Verkettung der frei werdenden Radicale) durch das folgende Schema I vergegenwärtigen:



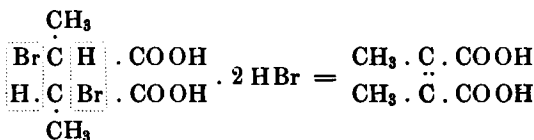
während die indirecte Reaction (Austritt von Bromwasserstoff und Reduction) nach dem Schema II:



die stereochemisch verschiedene Modification veranlassen wird.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass die Abspaltung von Bromwasserstoff auch aus einem und demselben Molekül der gebromten Säure erfolgen kann, sodass eine ungesättigte Säure der Acrylsäurereihe entsteht, und es ist sogar das Auftreten solcher ungesättigten Säuren und deren Polymerisationsproducte durch meine Untersuchungen über jeden Zweifel festgestellt. Aber diese Reaction trägt nach meinen bis jetzt gewonnenen Erfahrungen nichts zur Bildung der Dicarbonsäuren bei. Der vorübergehend auftretende Bromwasserstoff wird in erster Linie dazu verwendet, um unter dem Einfluss des Silbers die Reduction eines Theiles der unveränderten gebromten Säure zu der Fettsäure herbeizuführen. Der Annahme, dass er sich mit der ungesättigten Säure zu einer β -Bromfettsäure verbinde, muss ich aus den oben dargelegten Gründen entschieden widersprechen.

Um noch weiteres Material zur Beurtheilung dieser Frage beizuschaffen und namentlich auch um über die bei der Einwirkung des Silbers auf α -Brompropionsäure beobachtete Pyrocinchonsäurebildung, welche entweder in der schon in der Abhandlung von Rothberg und mir (diese Berichte 22, 65) angedeuteten Weise durch die Abspaltung von Brom und Wasserstoff, die an einem und demselben Kohlenstoffatom sich befinden, oder durch eine der oben dargelegten Anschauung entsprechenden nur in doppelter Weise sich vollziehenden Abspaltung von Bromwasserstoff aus zwei Molekülen α -Brompropionsäure nach dem Schema



erklärt werden kann, noch weiteren Aufschluss zu erhalten, war es nothwendig, die Reaction auch bei solchen Säuren zu untersuchen,

bei denen die Abspaltung von Brom- und Wasserstoff an benachbarten Kohlenstoffatomen von vornherein ausgeschlossen zu sein schien. Eine solche Säure war in der α -Bromphenylelessigsäure voranzusehen, und ich habe daher es unternommen in Gemeinschaft mit S. Wein-zweig die Einwirkung des Silbers auf den α -Bromphenylelessigsäure-ester näher zu studiren. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung wird die folgende Mittheilung nähere Angaben bringen.

Stuttgart, September 1895.

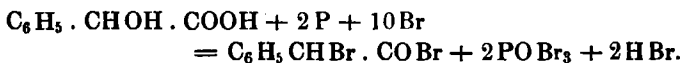
Technische Hochschule, Laboratorium für allg. Chemie.

485. Carl Hell und S. Wein-zweig: Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Im Anschluss an die theoretischen Erwägungen der vorhergehenden Abhandlung theilen wir in Nachfolgendem die Resultate mit, die wir bei der Einwirkung des Silbers auf die Phenylbromessigsäure bezw. deren Aethylester erhalten haben.

Zur Darstellung der Phenylbromessigsäure gingen wir wie Glaser und Radziszewski¹⁾ von der Mandelsäure aus, nur versuchten wir, die Anwendung starker Bromwasserstoffsäure, die ein Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren verlangt, zu umgehen, und mittels Phosphorbromid auf einfacherem Wege und in offenen Gefässen zum Ziel zu gelangen. Da bei der Reaction des Phosphorbromids auf die Mandelsäure zuerst Phenylbromacetyl-bromid sich bildet, so war es möglich, nach Belieben durch Zersetzung des Reactionsproductes durch Wasser die freie Phenylbromessigsäure oder durch Zersetzung mit Alkohol den Ester derselben darzustellen. Zuerst wandten wir die Ingredienzien Mandelsäure, Phosphor und Brom in einem der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss an.



Es zeigte sich jedoch, dass dieses Verhältniss nicht unbedingt nothwendig ist, und dass auch mit einer viel geringeren Phosphor- und Brommenge befriedigende Ausbeuten erhalten werden. Die Reaction selbst führten wir in folgender Weise aus. Die Mandelsäure wurde mit dem Phosphor durch Zusammenreiben möglichst innig gemischt, und die Mischung in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gebracht; am Ausgangsende des Kühlers war ein Absorptions-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 142.