

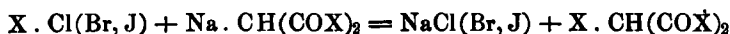
522. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. I. Alkyhrung des Malon- und Acetessigsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Nothwendigkeit, die von mir entwickelte »dynamische Hypothese« in systematischer Weise experimentell zu begründen, veranlasste mich zu Studien über den quantitativen Verlauf gewisser »Verkettungsreactionen«¹⁾.

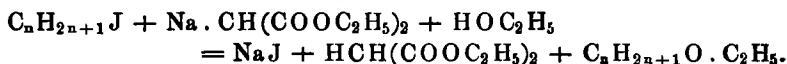
Im Folgenden sollen die Erfahrungen, welche bei der Alkyhrung des Malonsäureesters und Acetessigesters gemacht wurden, kurz beschrieben werden.

Ueber die Geschwindigkeit dieser Reactionen hat sich zuerst auf Grund von Zeitmessungen J. Wislicenus²⁾ ausgesprochen. Seinen Ausführungen liegt derselbe Gedanke zu Grunde, wie den ausgedehnten Untersuchungen von M. Conrad und C. Brückner³⁾, dass nämlich der Endpunkt des Processes:

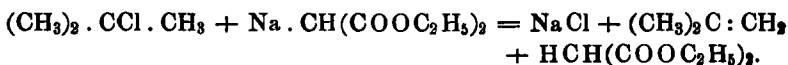


mit dem Verschwinden der alkalischen Reaction des Ingredienzgemisches zusammenhänge. Neben dem in obiger Gleichung veranschaulichten normalen Verkettungsvorgang finden jedoch stets Nebenreactionen statt, die gleichfalls zum Eintritt neutraler Reaction des Gemisches führen. Ich erblicke daher in diesem Moment wohl die Ueberführung des Systems in einen gewissen neuen Gleichgewichtszustand, halte es aber nicht für möglich, aus den Zeitunterschieden, die sich für die verschiedenen Alkyle ergeben, einen Rückschluss auf die Leichtigkeit, mit der diese Reste im Sinne obiger Gleichung reagiren, zu machen. Ausser dem normalen Verkettungsvorgang finden noch folgende Reactionen statt:

- a) Verseifung des Ausgangsesters.
- b) Verseifung des Endproductes.
- c) Ueberführung des Alkyls in Aether:



- d) Abspaltung von Halogenwasserstoff:

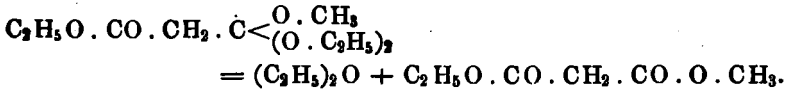
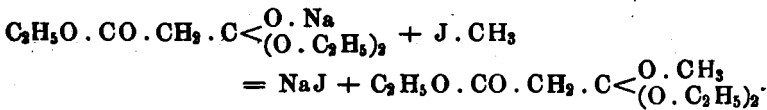


- e) Auswechselung von Alkylresten am Carboxyl im Sinne der Gleichungen:

¹⁾ Diese Berichte 27, 1491.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 239.

³⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 291.



Wie viel vom normalen Verkettungsproduct in jedem einzelnen Fall entstanden war, liess sich mit genügender Genauigkeit ermitteln. Zu diesem Behufe wurde die neutrale Reaktionsmasse zunächst auf eingesenktem Thermometer bis 100° erhitzt, der Rückstand mit Wasser von den Natriumsalzen befreit und das hinterbliebene Oel nach dem Trocknen einer quantitativen fractionirten Destillation unterworfen, wobei die einzelnen Antheile in Intervallen von 5 zu 5° aufgefangen wurden. Die Versuche wurden, wo nicht anders angegeben, in 10procentiger alkoholischer Lösung durchgeführt. Ausser den in kleinem Maassstab ausgeführten Vergleichsversuchen wurden auch grössere Portionen verarbeitet. Die dabei gewonnenen, in praktischer Beziehung interessanten Resultate füge ich gleichfalls bei.

Für die Besprechung der theoretischen Ergebnisse erschien es nothwendig, eine Bezifferung der Kettenglieder anzugeben, da hierdurch die Verkettungsschwierigkeiten deutlich aus den Skeletten der Systeme ersichtlich sind.

1. Methylmalonsäurediäthylester, $\overset{1}{\text{C}}$
 $\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}$
 6 5 4 3 2 3 4 5 6

Angewendet		Erhalten		Angewendet		Erhalten	
Na	4.6 g	100—180°:	1.6	Na	39 g	Rohöl:	259 g
Mol. E	32.0 »	180—185°:	0.3	Mol. E	270 »	194—200°:	213 g
CH ₃ J vom	34.0 »	185—190°:	0.6	CH ₃ J	304 »	Sdp.	197°
Sdp. 43°		190—195°:	19.7				
bis 46°		195—200°:	4.7				

Die Ausbeute betrug je nach der in Arbeit genommenen Menge 70—80 pCt. der theoretisch berechneten. Vor- und Nachlauf waren unbedeutend; die Differenz rührt mithin hauptsächlich von der theilweise eingetretenen Verseifung her.

2. Methylmalonsäuredimethylester, $\overset{1}{\text{C}}$
 $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}$
 5 4 3 2 3 4 5

Da die Ingredienzen lebhaft reagirten, wurde der Zufluss des Jodürs so geregelt, dass die Masse stets im Sieden blieb.

Ausbeute in 10 procentiger methylalkoholischer Lösung:

a) aus 23.0 g Na, 132 g Ester, 150 g Jodür: 120 g Rohöl } 165 g von 174—176°
 b) » 11.5 » » 66 » » 80 » » 58 » » } bei 744 mm.

Der Ester, mithin mit 75 pCt. Ausbeute erhalten, stellt ein farbloses, leicht bewegliches Oel dar.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_4$.

Procente: C 49.32, H 6.85.
 Gef. » » 48.80, » 6.66.

3. Methylacetessigsäureäthylester, $C_4.C_3.O.C_2.CO.O.C.C_6$

Aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 85 g Jodür:

100—170°: 4.9 g	180—185°: 33.4 g
170—175°: 3.1 »	185—186°: 1.8 »
175—180°: 20.8 »	

Hier tritt für die Berechnung der procentischen Ausbeute insofern eine Schwierigkeit ein, als zwei grössere Fractionen aufeinanderfolgen. Rechnet man diese zusammen, so ergeben sich 76 pCt.

Die Firma C. A. F. Kahlbaum, von welcher ich den zu später zu beschreibenden Umsetzungen verwendeten Methylacetessigester bezog, theilte mir auf meine Anfrage in dankenswerther Weise mit, dass die Ausbeute an diesem Ester im Mittel der letzten Jahre bei Verwendung von 1 kg Natrium 77 pCt. beträgt, wenn man Jodür, dagegen nur 46.4 pCt., wenn man Methylbromür anwendet. Neben dem Methylacetessigsäureäthylester entsteht eine merkliche Menge Methylacetessigsäuremethylester und zwar anscheinend etwas mehr beim Jodür als beim Bromür.

Darauf dürfte auch die Zersplitterung in die oben angeführten Fractionen zurückzuführen sein.

4. Aethylmalonsäurediäthylester, $C_7.C_6.O.C_5.CO.C_4.C_3.CO.O.C_6.C_7$

Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 37.5 g Jodür (Sdp. 71.5°):

100—195°: 1.6 g	205—210°: 23.9 g
195—200°: 0.7 »	210—215°: 4.4 »
200—205°: 3.6 »	

Aus 39 g Na, 270 g Ester, 225 g Bromür (Sdp. 35—45°): 256 g zw. 205—215°.

Die Ausbeuten betragen demnach 73—80 pCt. Zwischen der Verwendung von Jodür und Bromür ist kein wesentlicher Unterschied wahrnehmbar. Dass beim Bromür relativ mehr erhalten wurde, liegt in der Aufarbeitungsart: die grössere Portion liess ein öfteres Refractioniren der Nebenfractionen zu.



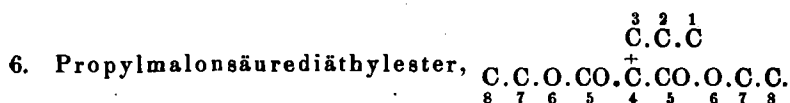
Aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 65 g Bromür: 66.5 g Rohöl.

100—110°: 3.2 g	160—170°: 0.5 g
110—120°: 1.2 »	170—180°: 1.0 »
120—130°: 0.5 •	180—185°: 0.8 »
130—140°: 0.7 »	185—190°: 4.4 »
140—150°: 0.3 »	190—195°: 41.5 »
150—160°: 0.4 »	195—200°: 6.2 »

Die Fractionen 190—200° entsprechen einer Ausbeute von 60 pCt. Die Firma C. A. F. Kahlbaum erzielt bei Verwendung des Bromürs eine Durchschnittsausbeute von 58 pCt.

Mein Kollege, Hr. Prof. Dr. Walden erhielt:

aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 80 g Jodür 67 g zw. 190 und 192°, also 85 pCt.

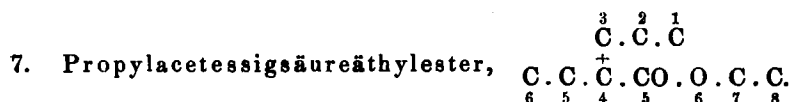


Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 41 g Jodür (Sdp. 100.5—101°).

100—200°: 4.0 g	215—220°: 6.8 g
200—205°: 0.4 »	220—225°: 17.7 »
205—210°: 0.7 »	225—230°: 5.4 »
210—215°: 2.1 •	

Aus 59.1 g Na, 385 g Ester, 315 g Bromür (Sdp. 75.5°): 390 g zw. 219—230° (Sdp. 223°).

Die Ausbeuten entsprechen mithin 61—75 pCt. und die Verwendung des Bromürs erscheint vortheilhaft.



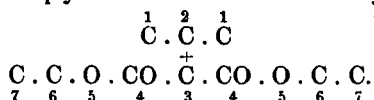
Hr. Prof. Dr. Walden erhielt aus

15.4 g Na, 95 g Ester und 120 g Jodür: 98 g zw. 203—210° = 78 pCt.

Die Firma C. A. F. Kahlbaum erhält aus 1 kg Na bei Verwendung des Bromürs 72.4 pCt. im Durchschnitt. Die Rectification der Nebenproducte, welche ich bei Verwendung des Bromürs erhielt, lieferte aus 73.7 g Rohöl:

100—150°: 3.8 g	205—210°: 39.8 g
150—200°: 1.7 »	210—215°: 6.5 »
200—205°: 7.4 »	215—225°: 4.1 »

8. Isopropylmalonsäurediäthylester,



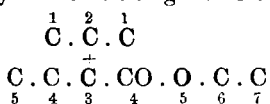
Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 42 g Jodür (Sdp. 88.5–89°).

100–200°: 2.7 g	210–215°: 21.9 g
200–205°: 0.6 »	215–220°: 9.5 »
205–210°: 0.7 »	

Aus 43.5 g Na, 300 g Ester, 236 g Bromür (Sdp. 60–63°): 296 g zw. 210–220°.

Der Process verläuft demnach glatt, die Ausbeuten entsprechen 85 bezw. 77 pCt.

9. Isopropylacetessigsäureäthylester,



a) aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 80 g Bromür (nach dreitägigem Kochen nicht neutral):

–170°: 8.0 g	200–205°: 9.0 g	
170–190°: 7.0 »	205–210°: 2.0 »	b = 762 mm
190–200°: 9.5 »	Rest: 1.0 »	

b) aus 6.9 g Na, 29 g Ester, 40 g Bromür (nach 200 stündigem Kochen nicht neutral):

100–120°: 0.5 g	150–160°: 0.9 g	
120–130°: 1.4 »	160–170°: 0.2 »	b = 765 mm
130–140°: 4.7 »	170–180°: 0.6 »	
140–150°: 2.6 »		

Es war mithin in hohem Grade Verseifung eingetreten. Die Hauptfraction (130–140°) dürfte dem Isopropylessigäther: $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entsprechen, worauf auch der Geruch deutet.

c) 11.5 g Na, 65 g Ester in Toluollösung reagierten mit dem Bromür nach 30 stündigem Erhitzen im Autoclaven auf 5 Atmosphären zwar neutral, die Rectification des Oeles ergab aber keinen Isopropylacetessigester.

d) aus 13 g Na, 75 g Ester, 97 g Jodür, 130 g Alkohol (neutral nach 16 Stunden).

100–110°: 2.0 g	160–170°: 0.5 g	
110–120°: 2.0 »	170–180°: 0.3 »	Sdp. 201.5° bei 758 mm
120–130°: 1.0 »	180–190°: 1.5 »	
130–140°: 0.5 »	190–200°: 19.5 »	
140–150°: — »	200–210°: 49.5 »	
150–160°: 0.5 »		

Hier liegt also der erste grosse Unterschied vor: Isopropylbromür eignet sich zur Erzeugung des Systems No. 8, aber nicht

mehr zu der des Systems No. 9, mittels Isopropyljodür können beide in reichlicher Menge dargestellt werden. Diese Erscheinung steht im Einklang mit den Consequenzen meiner »dynamischen Hypothese«. Nach derselben sind als »collidirende Stellen« bei Kohlenstoffketten jene zu bezeichnen, welche bei Modellen, die mit Zugrundelegung des Tetraëderwinkels ($109^{\circ} 28'$) construirt sind, die grösste räumliche Nähe aufweisen, sobald man den Versuch macht, die sämtlichen Kohlenstoffatome der Modellkette so zu drehen, dass sie in eine Ebene zu liegen kommen, ohne dass die Verbindungsdrähte der Modelle eine Zickzacklinie darstellen. Nehmen wir, was aber vorläufig ganz willkürlich ist, in der Kette gleiche Abstände aller Kohlenstoffkettenglieder von ihren Structurnachbarn an, so ergibt sich in erster Linie für die Positionen 1—5 und 1—6 die grösste räumliche Nähe und hieraus entstehen Collisionen der an diese Atome gebundenen anderweitigen Molekularbestandtheile. Aendern wir die Abstände, so werden solche »kritische Stellen« bei anderen Positionen auftreten, z. B. bei 1—4. Die obigen Systeme No. 8 und No. 9 zeigen den Unterschied, dass bei No. 8 die Position 1—5 zweimal von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen besetzt ist, bei No. 9 dagegen einerseits Kohlenstoff und Sauerstoff, andererseits Kohlenstoff und Kohlenstoff sich an den kritischen Stellen befinden. Die letztere Configuration ist die weniger begünstigte, da gleichartige Atome sich in räumlicher Nähe in Bezug auf ihre Schwingungsbahnen mehr stören müssen, da ferner im letzteren Fall einmal auf Stelle 5 Methyl steht, welches offenbar weniger leicht als das in System No. 8 an Stelle 5 stehende Sauerstoffatom zum Ausweichen geeignet erscheint. Es wird daher das System No. 9 nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen zu Stande kommen. Diese Voraussicht findet ihre Bestätigung in dem differenten Verhalten des Isopropylbromürs gegenüber dem des Isopropyljodürs.

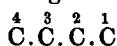
In analoger Weise, wie ich dies früher¹⁾ für das Chloralhydrat im Gegensatz zum hypothetischen Acetaldehydhydrat dargelegt habe, sind zwischen Isopropylbromür und Isopropyljodür räumliche Unterschiede vorhanden, die sich aus dem Verwandtschaftsverhältniss des Wasserstoffs zu Brom und Jod ableiten lassen:



Diese Formeln, die natürlich nur ein ungenügendes Bild von den Modellverhältnissen geben, zeigen, wie ich mir die Position der Halogenatome denke:

¹⁾ Diese Berichte 23, 3414.

Brom näher, Jod entfernter von den sämtlichen Wasserstoffatomen des Isopropylrestes. Nach diesen Bauverhältnissen erscheint daher das Jodür besser geeignet, sich dem Natrium des Natriumacetessigesters zu nähern, als das Bromür. Im letzteren Falle scheidet die Annäherung bis zu jener Grenze, bei welcher die chemische Umsetzung ausgelöst wird, daran, dass das Isopropylbromür zugleich mit dem Brom die beiden Methyle so der Natriumverbindung nähert, dass die Collision der an 1 und 5 befindlichen C-Atome (Skelett No. 9) eine zurückstossende Wirkung äussert.



10. Butylmalonsäurediäthylester, $\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}$.

Aus 4.6 g Na, 32 g Ester und 44 g Jodür (Sdp. 128—131°) wurden erhalten:

100—200°: 12.6 g	225—230°: 4.7 g	
200—205°: 0.2 »	230—235°: 9.5 »	Sdp. 236—237° bei 772 mm
205—210°: 0.5 »	235—240°: 10.0 »	
210—215°: 0.5 »	240—245°: 5.2 »	
215—220°: 1.7 »	245—250°: 2.2 »	
220—225°: 2.9 »		

Der Ester ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

Procente: C 61.11, H 9.26.

Gef. » » 61.35, » 9.26.

Das Butyljodür gab von allen normalen Jodüren die relativ schlechteste Ausbeute, sowie die meisten Nebenfractionen. Es steht dies im Einklang damit, dass im Skelett No. 10 die »kritischen Stellen« 1—5 und 1—6 alle von Koblenstoffatomen besetzt sind.



11. Isobutylmalonsäurediäthylester, $\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}$.

a) aus 46 g Na, 32 g Ester, 44 g Jodür (Sdp. 118.5—119°):

b) aus 11.5 g Na, 85 g Ester, 95 g Jodür.

a		b	
100—210°: 6.9 g	12.3 g	225—230°: 7.0 g	20.5 g
210—215°: 1.5 »	11.5 »	230—235°: 8.5 g	17.3 »
215—220°: 4.1 »	17.5 »	235—240°: 4.0 »	6.6 »
220—225°: 7.0 »	22.1 »		

c) aus 66.5 g Na, 355 g Ester, 400 g Bromür (Sdp. 92°).

II. Destillation:

100—219°: 50 g
219—222°: 30 »
222—227°: 95 »
227—233°: 189 »
233—260°: 24 »

III. Destillation:

—222°: 73 g
222—232°: 189 »
232—260°: 110 »

Die Zersplitterung in Nebenfractionen ist bedeutend, ausserdem differiren die Analysen der reinsten Fraction im Kohlenstoffgehalt um 1 pCt. mit dem berechneten Werth:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_4$.

Procente: C 61.11, H 9.26.

Gef. » C 60.01, 60.01, 59.89, H 9.23, 9.25, 9.12¹⁾.



12. Isobutylacetessigsäureäthylester, $C_6C_5C_4CO_5O_6C_7C_8$.

Von 4.6 g Na, 26 g Ester, 35 g Bromür, die nach viertägigem Kochen noch nicht neutral reagirten, hatten sich der Titration zu Folge 1.3933 g Na nicht umgesetzt. Hiernach wären 71 pCt. Ester zu erwarten, es wurden aber nur ca. 6 pCt. gefunden, wie folgende Tabelle der Nebenproducte zeigt, die in analoger Weise von 11.5 g Na, 65 g Ester und 70 g Bromür stammten:

100—110°: 6 g	200—210°: 2.1 g
110—150°: 1 »	210—220°: 2.8 »
150—170°: 17 »	220—230°: 3.0 »
170—190°: 2.7 »	230—240°: 1.0 »
190—200°: 2.2 »	240—250°: 1.6 »

Auch die Wiederholung des Versuches in Toluollösung (statt in alkoholischer) ergab kein besseres Resultat, obwohl die Masse neutral reagirte, nachdem sie 18 Stunden auf 3.5 Atmosphären erhitzt war.

Glatte reagirt auch hier Isobutyljodür:

Hr. Prof. Dr. Walden erhielt aus 15.4 g Na, 95 g Ester, 130 g Jodür 90 g zwischen 210—218° entsprechend 66 pCt. der Theorie.

Aber auch hier treten Nebenproducte in nennenswerther Menge auf, wie folgende Rectification einer grösseren Menge Rohester zeigt:

200—205°: 10.5 g	220—225°: 14.5 g
205—210°: 29.0 »	225—235°: 13.0 »
210—215°: 62.5 »	235—240°: 3.5 »
215—220°: 92.0 »	

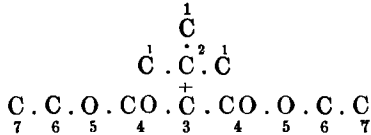
Von allen untersuchten Alkylen mit zweifacher Verzweigung der Kette sind die Isobutyl-derivate die ungünstigsten: Die Ausbeuten am normalen Verkettungsproduct sind selbst bei der Verwendung des Jodürs sowohl beim Malon- als beim Acetessigester die schlechtesten. Bei letzterem Ester kann von der Bildung des Isobutyl-substituenten bei Verwendung des Bromürs überhaupt kaum noch gesprochen werden.

Vergleicht man die Skelette No. 11 und 12 mit denen der Isopropyl-derivate No. 8 und 9, so ist die den Reactionsverlauf entschei-

¹⁾ M. Guthzeit, Ann. d. Chem. 209, 236.

dende vermehrte Besetzung der »kritischen Stellen« deutlich ersichtlich. Noch deutlicher tritt der Einfluss der Stellungen 1—5 bzw. 1—6 hervor, wenn drei Alkylgruppen in »Portion 1« sich befinden, wie die folgenden Versuche zeigen.

13. Pseudobutylmalonsäurediäthylester,



11.5 g Na, 150 g Aethylalkohol, 80 g Ester, 50 g Pseudobutylchlorid reagierten nach 16 stündigem Erhitzen im Autoclaven (Druck 2.5 Atmosphären) im Wasserbade neutral. Aus dem Autoclaven konnten ca. 160 ccm Gas abgelassen werden. Dasselbe enthielt neben Kohlensäure hauptsächlich Butylen. Der Niederschlag in der Reaktionsmasse, mit 40 ccm Alkohol abfiltrirt, wog 36 g (für NaCl berechnet 29.3 g). Es waren also in Folge von Verseifung Natronsalze entstanden. Im alkoholischen Filtrat wurden nach der Rectification Pseudobutyläthyläther und regenerirter Malonester, letzterer nach der Methode von Bischoff und Siebert¹⁾ nachgewiesen. Als höchst siedende Antheile wurden 4.5 g zw. 200—205° und 2.5° zw. 205—210° isolirt. Der gesuchte Ester sollte gegen 220° siedend. Er war also nicht entstanden.

Um die Mitwirkung des Alkohols auszuschliessen, wurden 11.5 g Na, 80 g Ester, 200 g Toluol zur Lösung gebracht und mit 50 g Pseudobutylchlorid 20 Stunden unter Verschluss im Wasserbade gekocht. Da nach dieser Zeit noch alkalische Reaction vorhanden war, wurde im Paraffinbad auf 160° erwärmt. Der Druck zeigte 3 Atmosphären, nach 8 Stunden war neutrale Reaction erreicht. Auch hier war Verseifung eingetreten: 50 g Salz (ber. für NaCl 29.3 g). Bei der Rectification ging Alles bis 210° über. Auch hier war keine Substitution eingetreten.

Als der Versuch mit den gleichen Mengen unter 5 Atmosphären Druck wiederholt wurde, resultirten etwa 100 ccm Gas, welches Kohlensäure enthielt und nur schwach brannte.

Aus dem Oel liess sich nach sorgfältiger dreimaliger Rectification an hochsiedenden Producten Folgendes gewinnen:

200—205°: 2.5 g	225—230°: — g
205—210°: 3.0 »	230—235°: — »
210—215°: — »	235—240°: 0.5 »
215—220°: 1.0 »	240—245°: 0.5 »
220—225°: 1.0 »	245—250°: 0.5 »

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 95.

Die Analysen der beiden Fractionen 215 — 225° deuten darauf hin, dass in geringem Maasse Verkettung eingetreten war.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_4$.

Procente: C 61.11, H 9.26.

Gef. » » 59.16, 58.78, » 8.48, 8.47.

Ber. für $C_7H_{12}O_4$ » 52.50, » 7.25.

Pseudobutyljodid, nach Butlerow's¹⁾ Angaben bereitet, erwies sich nach dem Waschen mit Alkalicarbonat- und -thiosulfatlösung als rein, so dass im Hinblick auf Butlerow's Erfahrungen von der Destillation abgesehen wurde.

Analyse: Ber. für C_4H_9J .

Procente: J 69.02.

Gef. » » 69.55.

4.6 g Na, 46 g Aethylalkohol, 32 g Ester und 44 g Jodid reagierten unter heftiger Butylenentwicklung nach 5 Minuten neutral.

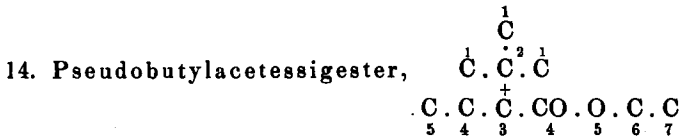
Rectification: 100—200°: 20.0 g. Auch hier war demnach keine Verkettung eingetreten.

» 200—205°: 1.5 » kettung eingetreten.

Rückstand: 1.5 »

Ebenso negativ war das Resultat, als 52 g Malonsäuredimethylester mit 9.2 g Na, 92 g Methylalkohol, 50 g Pseudobutylchlorid in Reaction gebracht wurden. Nach 4-tägigem Kochen am Kühler trat zwar neutrale Reaction ein, es entwich jedoch Butylen und die Rectification ergab:

100—180°: 4.5 g; 180—190°: 26.0 g; Rückstand 1.5 g.



11.5 g Na, 120 g Alkohol, 65 g Ester, 50 g Chlorür reagierten nach 2-stündigem Erhitzen im Wasserbad (Temp. der Masse 80°, Druck im Autoclaven 2.5 Atm.) nicht neutral. Nach 10-stündigem Erhitzen war der Druck auf 4 Atm. gestiegen. Es resultirten nach dem Erkalten etwa 875 ccm Gas (zur Hälfte aus Kohlensäure und Butylen bestehend), 41.5 g Salze (ber. für NaCl 29.3 g).

Der gesuchte Ester war nicht entstanden, wie folgende Tabelle der II. Rectification der über 100° siedenden Antheile zeigt:

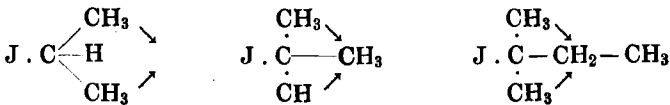
—150°: 1.5 g	175—180°: 8.0 g	} Acetessigester.
150—160°: — »	180—185°: 8.0 »	
160—165°: 1.0 »	185—190°: 3.5 »	
165—170°: 0.5 »	190—195°: 2.0 »	
170—175°: 1.0 »	195—200°: 1.5 »	
	200—205°: 0.5 »	

¹⁾ loc. cit. 144, 5, 22.

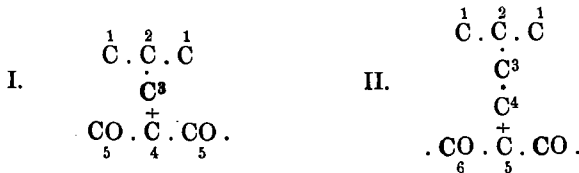
11.5 g Na, 200 g Toluol, 65 g Ester, 50 g Chlorür wurden 10 Stunden im Autoclaven auf 60° erhitzt. Die Reaction war noch alkalisch. Nun wurde 6 Stunden auf 85° erhitzt. Die Umsetzung war vollendet. Die 800 ccm Gas bestanden auch hier aus Kohlensäure und Butylen zu gleichen Theilen. Salze waren 60 g (ber. für NaCl 29.3 g) aufgetreten. Die Rectification ergab ein ähnliches Bild wie zuvor: 3 g zwischen 170 und 250°. Also war auch hier keine Verkettung eingetreten.

Beim Pseudobutyl ist mithin nicht einmal die Jodverbindung im Stande, die normale Verkettung zu bewirken, beim tertiären Amyl gelingt die Verkettung nur in sehr geringem Maasse noch in Bezug auf den Malonester (s. Kap. 17.)

Die Collisionen sind hier die gleichen wie bei den Isopropyl-derivaten, aber um eine vermehrt, und diese letztere gestattet kein Ausweichen mehr im Sinne der Pfeile:

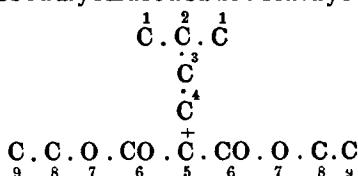


Aus der Bezifferung der den Formeln beigegebenen Skelette ist jedesmal deutlich zu ersehen, wie oft die kritischen Positionen 1—5 und 1—6 durch Kohlenstoffatome besetzt sind, sodass ich eine theoretische Beleuchtung der einzelnen Fälle nicht mehr für nöthig halte. Nur der Vergleich von Isobutyl mit Isoamyl sei hier wenigstens angedeutet: Isoamyl muss sich besser zur Verkettung eignen, als das gleichfalls primäre und ebenfalls mit 2 Methylen ausgestattete Isobutyl:



Im Isobutyl (I) ist 1 und 5 mit vier, im Isoamyl 1 und 5 nur mit drei Kohlenstoffatomen besetzt. Der Befund stimmt mit dieser Voraussicht überein: Beim Malonester ist es für Isamyl gleichgiltig, ob das Bromid oder Jodid verwendet wird, beim Acetessigester ist der Unterschied zwischen Bromid und Jodid weniger in der Ausbeute, als in der Zeitdauer und in den relativ reichlicheren Nebenfractionen (Bromid) zu Tage getreten, welche unten angeführt sind.

15. Isoamylmalonsäurediäthylester



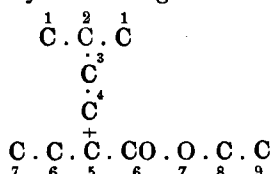
Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 48 g Jodür (Sdp. 144.5—145⁰):

100—220 ⁰ : 12.5 g	240—245 ⁰ : 11.4 g
220—225 ⁰ : 0.9 »	245—250 ⁰ : 9.8 »
225—230 ⁰ : 1.2 »	250—255 ⁰ : 5.4 »
230—235 ⁰ : 2.5 »	255—260 ⁰ : 1.5 »
235—240 ⁰ : 3.9 »	

76.5 g Na, 530 g Ester, 525 g Bromür (Sdp. 122⁰):

100—200 ⁰ : 48 g	240—245 ⁰ : 133 g
200—235 ⁰ : 73 »	245—250 ⁰ : 261 »
235—240 ⁰ : 50 »	250—290 ⁰ : 69 »

16. Isoamylacetessigsäureäthylester,



Aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 116 g Jodür gewann Hr. Prof. Dr. Walden 75 g zwischen 233—235⁰ entsprechend 75 pCt. Vor- und Nachlauf von 200—240⁰ betrug 12 g.

4.6 g Na, 26 g Ester, 42 g Bromür reagierten nach viertägigem Kochen noch alkalisch. Die Titration ergab, dass 87 pCt. in Reaction getreten waren.

34 g Na, 196 g Ester, 250 g Bromür wurden 9 Stunden im Autoclaven auf 0.5—1 Atmosphäre erhitzt. Die Masse reagirte alkalisch. Die Anfarbeitung ergab 130 g Ester zwischen 220—235⁰.

23 g Na, 130 g Ester, 170 g Bromür wurden 6 Stunden auf 2.5—3.5 Atmosphären erhitzt. Die Reaction war neutral. Bei der Rectification wurde in den unterhalb 100⁰ siedenden Antheilen viel Essigsäureäthylester constatirt. Die höher siedenden Antheile zersplitterten sich stark, wie die folgende Tabelle zeigt. Der gesuchte Ester siedet zwischen 234—235⁰ (b = 767 mm)¹).

Analyse: Ber. für C₁₁H₂₀O₃.

Procente: C 66.00, J 10.00.

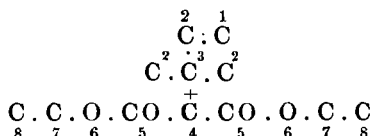
Gef. » » 65.76, » 10.05.

¹) Th. Peters, diese Berichte 20, 3322, giebt als Siedepunkt 227 bis 228⁰ an.

Die bedeutenden Zwischenfractionen sind hier, wie bei Kap. 15 offenbar darauf zurückzuführen, dass das Isamyl (Collisionen 1—6!) zum Theil die Kohlenstoffatome 8 und 9 (Aethyl) ersetzt.

100—105°: 2.0 g	160—165°: 2.5 g	210—215°: 9.5 g
105—120°: — »	165—170°: 5.5 »	215—220°: 20.0 »
120—125°: 0.3 »	170—175°: 6.5 »	220—225°: 16.0 »
125—130°: 0.3 »	175—180°: 10.0 »	225—230°: 27.5 »
130—135°: — »	180—185°: 6.0 »	230—235°: 42.0 »
135—140°: 0.8 »	185—190°: 7.0 »	235—240°: 35.5 »
140—145°: 1.5 »	190—195°: 9.5 »	240—245°: 23.0 »
145—150°: 2.5 »	195—200°: 13.5 »	245—250°: 12.5 »
150—155°: 2.5 »	200—205°: 10.0 »	250—255°: 7.5 »
155—160°: 5.0 »	205—210°: 7.0 »	255—260°: 5.0 »
		260—310°: 13.5 »

17. Tertiärer Amylmalonsäurediäthylester



11.5 g Na, 80 g Ester, 80 g Bromür reagierten nach 8 stündigem Kochen am Kühler neutral. Der Gewichtsverlust betrug nur 2 g. Die Masse wurde abdestillirt, bis das Thermometer im Dampf 77° zeigte. Die unter Eiskühlung aufgefangene Fraction I (46.3 g) ergab bei der Rectification:

35—45°: 13.5 g	65—75°: 4.2 g
45—55°: 5.3 »	75—80°: 17.8 »
55—65°: 5.2 »	

In der ersten Fraction wurde Trimethyläthylen (Sdp. 36.8°) nachgewiesen. Dasselbe erwies sich als polymerisierbar.

Auch in der von 77—140° aufgefangenen Rohfraction II (112.3 g) liess sich dieses Amylen nachweisen. Hauptsächlich bestand dieselbe aus Aethylalkohol. Die III. Rohfraction wurde gewonnen, nachdem durch Wasser aus dem Rückstand der II. (139 g) die Salze entfernt waren. Sie betrug 80 g, welche sich auf folgende Intervalle vertheilten:

—190°: 3.5 g	205—210°: 3.0 g
190—195°: 12.5 »	210—215°: 4.0 »
195—200°: 39.0 »	215—230°: 2.5 »
200—205°: 13.0 »	

Es waren mithin von den angewandten 80 g Malonester ungefähr 68 g (190—205°) wiedergewonnen worden. Das Steigen des Thermometers auf 230° deutete an, dass eine kleine Menge des substituirten Esters entstanden war.

50.5 g Na, 350 g Ester, 355 g Bromür ergaben an hochsiedenden Antheilen:

200—202°: 14.5 g	220—222°: 2.0 g
202—204°: 5.0 »	222—224°: 1.5 »
204—206°: 22.0 »	224—226°: 2.0 »
206—208°: 3.0 »	226—228°: 2.0 »
208—210°: 2.5 »	228—230°: 3.0 »
210—212°: 2.0 »	230—232°: 2.0 »
212—214°: 2.0 »	232—234°: 4.0 »
214—216°: 2.5 »	234—236°: 6.0 »
216—218°: 1.5 »	236—238°: 5.5 »
218—220°: 1.5 »	238—240°: 4.5 »

Aus den letzten Fractionen wurde durch wiederholte Destillation ein farbloses, fast geruchloses Oel gewonnen, dessen Siedepunkt bei 238° lag (b = 761 mm).

Analyse: Ber. für C₁₂H₁₂O₄.

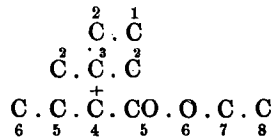
	Procente: C 62.61,	H 9.56.
Gef. (236—238°)	» 61.67, 61.64,	» 9.34, 9.32.
» (238—240°)	» 61.91, 62.27,	» 9.41, 9.49.

23 g Na, 300 g Toluol, 160 g Ester, 151 g Bromür reagirten neutral, nachdem die Masse 8 Stunden im Autoclaven auf 140° (Druck 8 Atmosphären) erhitzt war. Nach dem Erkalten betrug der Druck des Gases 4 Atmosphären. Dasselbe erwies sich als Kohlensäure, Amylen und enthielt wahrscheinlich auch Aethylen. Amylen vom Schmp. 37° bis 38° konnte auch beim Rectificiren des Autoclaveninhalts nachgewiesen werden. Die höchst siedenden Antheile betragen hier:

221—236°: 3.0 g; 236—246°: 12.5 g; 246—270°: 11.5 g.

Die Verkettung war aber auch bei Ausschluss von Alkohol nur in geringem Betrage eingetreten.

18. Tertiärer Amylacetessigsäure-
äthylester



11.5 g Na, 65 g Ester, 80 g Bromür reagirten nach vierstündigem Kochen am Kühler neutral. Im Vorlauf wurde wie oben Amylen nachgewiesen. Die II. Rectification der höhersiedenden Antheile lieferte folgendes Bild:

—170°: 2.0 g	178—180°: 7.0 g
170—172°: 1.0 »	180—182°: 5.0 »
172—174°: 1.5 »	182—184°: 1.5 »
174—176°: 2.0 »	184—190°: 1.0 »
176—178°: 4.0 »	

Bei der I. Rectification waren 4 g zwischen 200—235° übergegangen, welche theilweise erstarrten. Die hieraus durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewonnenen farblosen Prismen, Schmp. 109°, erwiesen sich als Dehydracetsäure.

Die Verkettung war danach nicht eingetreten.

19. Allylmalonsäure-
diäthylester $\overset{3}{\text{C}} \cdot \overset{2}{\text{C}} : \overset{1}{\text{C}}$
 $\overset{8}{\text{C}} \cdot \overset{7}{\text{C}} \cdot \overset{6}{\text{O}} \cdot \overset{5}{\text{CO}} \cdot \overset{4}{\text{C}} \cdot \overset{5}{\text{CO}} \cdot \overset{6}{\text{O}} \cdot \overset{7}{\text{C}} \cdot \overset{8}{\text{C}}$

Aus je 4.6 g Na, 32 g Ester und 40.5 g Jodür: a) Sdp. 97.5—98° hier dargestellt, b) Sdp. 103—104° (Kahlbaum'sches Präparat) wurden erhalten:

a		b		a		b	
100—210°:	4.5 g	2.5 g	220—225°:	10.4 g	11.5 g		
210—215°:	2.9 »	4.7 »	225—230°:	4.4 »	6.2 »		
215—220°:	7.3 »	4.5 »	230—235°:	3.5 »	2.5 »		

Aus 37.5 g Na, 260 g Ester, 200 g Bromür (Sdp. 75.5°) entstanden 248 g Allylmalonester, zwischen 220—230° aufgefangen.

Da das Bromür lebhaft reagiert und die Ausbeute gut ist, kann man es dem Jodür der Billigkeit wegen vorziehen. Stereochemisch liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Propylmalonester (siehe Kap. 6). Auch die Ausbeuten an Haupt- und Nebenproducten entsprechen sich, so dass aus diesen Versuchen noch keine Ueberlegung in Betreff des räumlichen Begriffes der Doppelbindung abgeleitet werden kann.

20. Allylacetessigsäureäthylester $\overset{3}{\text{C}} \cdot \overset{2}{\text{C}} : \overset{1}{\text{C}}$
 $\overset{6}{\text{C}} \cdot \overset{5}{\text{C}} \cdot \overset{4}{\text{C}} \cdot \overset{5}{\text{CO}} \cdot \overset{6}{\text{O}} \cdot \overset{7}{\text{C}} \cdot \overset{8}{\text{C}}$

Aus 44.2 g Na, 250 g Ester und 340 g Jodür (Kahlbaum) wurden gewonnen:

—200°: 50 g; 200—212°: 117 g; 212—222°: 86 g; 222—250°: 23 g.

Eine viermalige sorgfältige Rectification ergab recht beträchtliche Mengen Nebenproducte, die auf einen theilweisen Austausch von (Carboxyl-) Aethyl gegen Allyl deuten:

195—200°:	6 g	210—212°:	30 g
200—202°:	5 »	212—214°:	35 »
202—204°:	6 »	214—216°:	18 »
204—206°:	20 »	216—218°:	16 »
206—208°:	12 »	218—220°:	12 »
208—210°:	44 »	220—235°:	11 »

Der Siedepunkt der Verbindung liegt mithin bei 209°. Von Wolff¹⁾ wird 206° angegeben.

11.5 g Na, 65 g Ester, 70 g Bromür ergaben folgende Ausbeuten:

—100°:	3.0 g	180—190°:	0.6 g
100—110°:	1.7 »	190—200°:	2.0 »
110—120°:	1.5 »	200—205°:	5.4 »
120—130°:	0.4 »	205—208°:	10.5 »
130—140°:	0.5 »	208—213°:	35.0 »
140—150°:	0.5 »	213—218°:	5.2 »
150—160°:	0.4 »	218—225°:	5.4 »
160—170°:	0.3 »		
170—180°:	0.2 »		

¹⁾ Ann. d. Chem. 201, 46.

Zwischen der Wirkung des Bromürs und Jodürs ist mithin kein nennenswerther Unterschied, da man auf 53 bezw. 54 pCt. des Verkettungsproductes rechnen kann, aber gegenüber dem Propylacetessigester (Ausbeute [Kap. 7] 72.4 bezw. 78 pCt.) fällt es auf, dass Allyl ungünstiger ist. Man könnte hierdurch zu der Vermuthung gedrängt werden, dass die Doppelbindung ein Ausweichen gegenüber den Collisionen erschwert.

Aus den mitgetheilten Versuchen glaube ich folgenden Schluss ziehen zu dürfen: Bei Verkettungen von Kohlenstoffketten wird der Verlauf der Reaction mit bestimmt durch die Besetzung der kritischen Stellen 1—5 und 1—6 durch Kohlenstoffatome. Je mehr dieser Atome sich an diesen Stellen befinden, desto grösseren Schwierigkeiten begegnet die Verkettung.

Ich möchte diesen Factor, der neben anderen die Art der Umsetzung beeinflusst, als den räumlichen bezeichnen. Er ist in vielen Fällen, wie auch meine späteren Mittheilungen zeigen werden, der ausschlaggebende. Ob diese Erfahrung und der Grundgedanke meiner »dynamischen Hypothese« zu einer Theorie des chemischen Kampfes um den Raum führen wird, muss der Zukunft überlassen bleiben.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche erfreute ich mich der werthvollsten Unterstützung seitens des Hrn. Dr. H. Tryller, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Riga, $\frac{7}{19}$ October 1895.

523. S. M. Losanitsch: Ueber Milosin, Alexandrolit und Avalit.

[Auszug aus der Mittheilung der serb. Akademie.]

(Eingegangen am 24. October.)

Milosin und Avalit sind zwei serbische Mineralien, deren Zusammensetzung aber noch nicht festgestellt ist. Um die Frage zu lösen, habe ich diese Arbeit übernommen, welche mich gleichzeitig zur Entdeckung eines neuen Minerals geführt hat. Diese Mineralien haben auch einen praktischen Werth, da sie die Begleiter unserer Quecksilbererze sind.

Milosin findet sich in den Höhlungen mehrerer unserer mit Avalit imprägnirten Quarze. Es ist eine grüne oder blaugrüne erdige Masse.