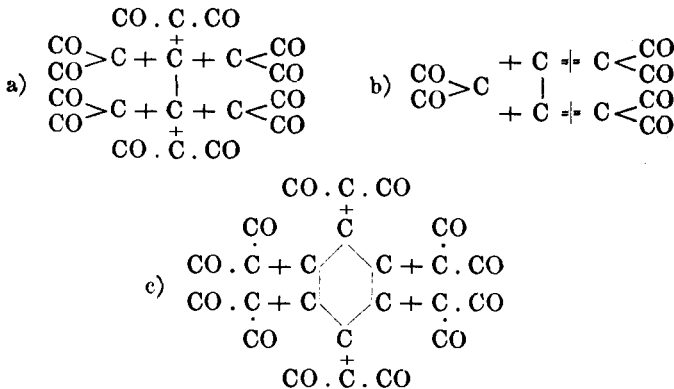


Der erwünschte negative Erfolg zeigt an, dass man der Synthese der folgenden, Collisionen an den kritischen Stellen in reichstem Maasse enthaltenden, Systeme grossen Schwierigkeiten begegnen wird.



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.

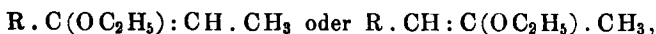
555. Carl Hell: Ueber Darstellung von Ketonen aus aromatischen Propenyl- ($\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$) verbindungen.

(Eingegangen am 13. November.)

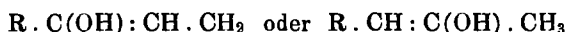
Im Begriff, eine Mittheilung über Bromderivate des Isoanethols an die Redaction der Berichte abzusenden, erhalte ich von Prof. Wallach in Göttingen einen Separatdruck einer am 11. Mai d. J. der Kgl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilten und in ihren Nachrichten veröffentlichten Abhandlung 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.

Da ich nun auch seit der am 13. August der Redaction eingereichten und im Ferienhefte der Berichte erschienenen Mittheilung von Portmann und mir unablässig in dem weiteren Verfolg der Reaction thätig gewesen bin, und wie ich glaube, entscheidende Anhaltspunkte über den Reactionsverlauf und die Constitution der fraglichen Ketone aufgefunden habe, so kann ich es nicht unterlassen, noch vor Kenntniss der weiteren Resultate von Wallach den Antheil festzulegen, den mein Laboratorium an der Auffindung und Erklärung dieser Reaction gehabt hat.

Wie in der gemeinschaftlich mit Hrn. Portmann ausgeführten Untersuchung¹⁾ nachgewiesen wurde, bilden sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf das Dibromid des Aethyl- oder Methylisoeugenols ganz ebenso wie bei dem Dibromid des Anethols leicht destillirbare Aether von der Zusammensetzung

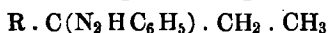


welche langsam schon beim Stehen an der Luft des Laboratoriums, fast momentan in Berührung von verdünnten Säuren sich unter Abspaltung von Alkohol in feste, gut krystallisirbare Verbindungen verwandeln, von denen wir auf Grund der analytischen Ergebnisse angenommen haben, dass sie aus



bestehen. Die gleich zu Beginn des Wintersemesters wieder aufgenommenen Versuche haben nun den unzweideutigen Beweis erbracht, dass gleichzeitig mit der Verseifung auch eine Umwandlung in ein Keton vor sich geht.

Es ist Hrn. Portmann gelungen, durch Einwirkung von Phenylhydrazin aus den beiden Ketonen des Methyl- und Aethylisoeugenols gut krystallisirende Hydrazone zu erhalten, von denen das aus dem Aethylisoeugenol erhaltene bei 86—87°, das aus dem Methylisoeugenol dargestellte bei 102—103° schmilzt. Die Elementaranalyse dieser Körper stimmt ganz vorzüglich mit der Formel



überein.

Noch weiter. Durch Einwirkung von Brom entstehen monobromirte Ketone, deren Bildung insofern von dem grössten Interesse ist, als die aus den Ketonen des Anetholdibromids und Monobromanetholdibromids durch diesen Bromirungsprocess von Hrn. Hollenberg erhaltenen gebromten Ketone sich als vollständig identisch mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 2088.

²⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. (2) 51, 422; 52, 193; sowie Inauguraldissertation von Günthert, Erlangen 1889; Inauguraldissertation von Breuninger, Erlangen 1890.

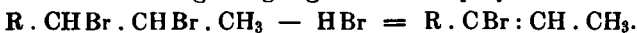
denjenigen gebromten Ketonen erwiesen haben, welche schon viel früher durch eine ganz andere Reaction aus dem Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid, nämlich durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessigsäurelösung dargestellt und beschrieben worden sind. Durch diese Identität ist aber auch gleichzeitig ein entscheidender Aufschluss über die Constitution dieser Ketone erbracht. Aus der in Aussicht gestellten Mittheilung von Gaab und mir über Derivate des Isoanethols lässt sich entnehmen, dass das aus dem Monobromisoanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure resultirende Keton noch sämtliche Bromatome im Molekül enthält und dass somit die Umwandlung zu einem Keton in der Weise erfolgt, dass die dem Benzolrest zunächst liegende CH_2 -Gruppe in die CO -Gruppe sich umwandelt, und dass daher kein Grund vorhanden ist, auch bei dem Anetholdibromid von der Zusammensetzung $\text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ nicht ebenfalls diese Umwandlung an der dem aromatischen Kern zunächst liegenden Gruppe CHBr anzunehmen.

Wenn daher das aus dem Anetholdibromid durch die Einwirkung des Natriumalkoholats resultirende Keton bei der Bromirung in dasselbe gebromte Keton übergeht, das bei der Einwirkung von Chromsäure und Eisessig aus dem Anetholdibromid direct entsteht, wenn ferner das aus dem Monobromanetholdibromid bei der Alkoholatbehandlung entstehende Monobromketon $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ bei der Bromirung das gleiche zweifach gebromte Keton liefert, wie wenn das Monobromanetholdibromid mit Chromsäure in Eisessig oxydirt wird, so ist meines Erachtens kein Zweifel mehr vorhanden, dass die aus der Alkoholatreaction hervorgehenden Ketone nur die Constitution $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ besitzen können.

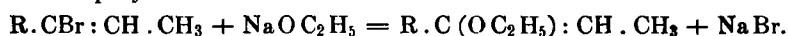
In Betreff des Reactionsverlaufes bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die Propenyldibromide haben unsere Untersuchungen gleichfalls ausser dem schon mitgetheilten ätherartigen Zwischenproduct das Vorhandensein einer noch bromhaltigen Verbindung erbracht. Wird nämlich die Einwirkung des Natriumäthylats in einer verdünnteren Lösung und unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgeführt, so erhält man ein bromhaltiges Oel, das sich bei den Versuchen, es zu destilliren, leicht polymerisirt und das, wenn auch die Brombestimmungen noch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt haben, entweder aus der Verbindung $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ oder, was ich für wahrscheinlicher halte, aus $\text{R} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ besteht.

Die Umwandlung eines aromatischen Propenyldibromids in ein α -Keton durch die Einwirkung des Natriumäthylats erfolgt demnach in drei deutlich zu unterscheidenden Phasen.

In der ersten Phase wird zuerst Bromwasserstoff abgespalten und es resultirt das ungesättigte gebromte Propenyl:



Dieses wird in der zweiten Phase durch das Alkoholat in den Aether des Propenyls verwandelt:



In der dritten Phase endlich wird der Aether verseift, wobei sich zugleich der vielleicht zunächst gebildete Propenylalkohol R.C(OH):CH.CH_3 unter beträchtlicher Energieentwicklung in das Keton $\text{R.CO.CH}_2\text{CH}_3$ umwandelt.

Noch ohne von der Abhandlung des Hrn. Prof. Wallach die geringste Kenntniss zu besitzen, bin ich doch überzeugt, dass er zu ähnlichen Resultaten gelangt sein wird. Aber ebenso fest ist auch meine Ueberzeugung, dass der Weg, durch den er zur Aufklärung der Constitution der pp. Ketone gelangt sein wird, ein ganz anderer ist als der von mir betretene.

So unangenehm und so bedauerlich es für beide Theile ist, wenn sie ganz unabhängig von einander sich auf dem gleichen Forschungsgebiete begegnen, so nützlich und fruchtbringend erscheint es mir andererseits für die Wissenschaft, wenn die Erkenntniss der Wahrheit auf verschiedenen Wegen gleichzeitig erreicht wird.

Ueber die in dieser Mittheilung von mir kurz angedeuteten Versuche werde ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern in Bälde eingehendere Angaben machen können.

Stuttgart, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie. 11. November 1895.

556. S. Reformatsky und B. Plesconossoff:
Die Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobutter-
säureester auf Aceton.

Synthese der Tetramethyläthylenmilchsäure.

(Eingegangen am 14. November.)

[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaborat. zu Kiew.]

Durch die Untersuchungen des Einen von uns wurde constatirt¹⁾, dass die Reaction des Monochloressigsäureesters und Zinks mit den Ketonen als Endproduct zur Bildung der tertiären β -Oxysäuren führt. Die Wechselwirkung selbst verläuft aber sehr langsam (2—3 Monate). Da wir vermutheten, dass die Ursache eines solchen langsamen Reactionsverlaufes einerseits die Natur des Halogens, andererseits seine Stellung bei der Methylengruppe sein konnte, versuchten wir den Chloressigsäureester durch den α -Bromisobuttersäureester zu ersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1210.