

säure und Leinölsäure einwirken ließ, ich schon am 1. April 1905¹⁾ das Ozonid der Leinölsäure erhalten hatte und die Erklärung abgab, daß ich mit der Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen beschäftigt sei. Am 27. April 1906 in einer Sitzung des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Rom (Band III, 67) erklärte ich noch einmal (in französischer Sprache vorgetragen), daß ich bald die Resultate des Verhaltens von Ricinusölsäure, Cholesterin und Stearolsäure u. s. w. gegen Ozon veröffentlichen würde.

Milano, den 8. Januar 1908.

104. J. Zeltner: Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester. Eine neue Synthese der β -Ketonsäureester²⁾.

(Eingeg. am 7. Januar 1908; mitget. in der Sitzung am 10. Februar von Hrn. J. Houben)

Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromfettsäureestern und Carbonylverbindungen synthetisierte Prof. S. Reformatzky die Oxysäuren. Es schien von Interesse, das Zink in dieser Reaktion durch Magnesium zu ersetzen, da ja in vielen Fällen letzteres zu besseren Ausbeuten führt. Dem Vorschlage von Prof. Reformatzky folgend, habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester und Aldehyde unternommen, aber die erwarteten Oxysäuren habe ich hierbei nicht bekommen. Deshalb habe ich zunächst die Einwirkung von Magnesium auf die bromierten Ester allein untersucht. Es resultieren dabei nach der Zersetzung mit Wasser:

1. Ester, welche den Säuren der angewandten Ester entsprechen;
2. β -Ketonsäureester;
3. hochsiedende, nicht näher untersuchte, teilweise krystallisierende Produkte.

¹⁾ Annuario della Società Chimica di Milano 1905, 85; und Chemiker-Zeitung 1905, 715. Hr. Harries möchte den Jahresbericht der Chemischen Gesellschaft in Mailand als eine Publikation hinstellen, die den meisten Chemikern unzugänglich ist (diese Berichte 39, 2845, Anm. [1906]), und könnte ja hiermit zum Teil Recht haben; aber es ist doch anzunehmen, daß ihm die deutsche »Chemiker-Zeitung« (Cöthen), die den Sitzungsbericht der Mailänder Gesellschaft regelmäßig bringt, nicht unbekannt ist. Während er gewöhnlich alle seine Arbeiten in diesen »Berichten« veröffentlicht, hat er dieses Mal mit der Arbeit von Thieme (Inauguraldissertation!) eine Ausnahme gemacht!

²⁾ Ausführlicher a. a. O.

Die Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt: In einen Kolben mit aufsteigendem Kühler gibt man fein zerschnittenen Magnesiumdraht und den Bromfettsäureester, aufgelöst im gleichen Volum Äther; man erwärmt dann den Kolben mit der Hand; das Reaktionsgemisch trübt sich, und gleich nachdem die Trübung wieder verschwunden ist, fängt der Ester an zu sieden, während sich das Magnesium auflöst. Bei größeren Quantitäten von Bromester (75—100 g) ist es notwendig, den Kolben mit kaltem Wasser zu kühlen. Nach der Auflösung des Magnesiums zersetzt man das Gemisch mit Eiswasser, löst das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure auf, äthert aus, trocknet über Chlorcalcium, verjagt den Äther und rektifiziert den öligen Rückstand. β -Ketonsäureester bekommt man bei diesem Verfahren in ziemlich befriedigender Ausbeute; zur vollständigen Reinigung destilliert man sie über pulverförmigem Magnesium, das Spuren von Haloidverbindungen festhält. Die völlige Trockenheit des Äthers spielt auch in diesem Falle eine große Rolle; im feuchten Äther geht die Reaktion überhaupt nicht vor sich; Dimethylanilin wirkt katalytisch in Benzollösung, nur ändern sich die Ausbeuten etwas.

1) Magnesium und Bromessigsäureester.

Zu 5.8 g Magnesium gibt man ein Gemisch von 40 g Bromessigsäureester und Äther. Bei der üblichen Verarbeitung des Gemisches erhält man nur harzige Produkte.

2) Magnesium und α -Brompropionsäureester.

In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben gibt man 13.4 g zerkleinerten Magnesiumdraht hinein, dann 100 g α -Monobrompropionsäureäthylester und 200 ccm entwässerten Äther. Nach der üblichen Verarbeitung bekommt man 41.5 g eines Öles, aus welchem man durch Fraktionieren 15.4 g Substanz vom Sdp. 180—220° erhält. Nach mehrfachem Fraktionieren gewinnt man einen Anteil vom Sdp. 196.5—197.5° (korr.) bei 756 mm. Die Analyse dieser Fraktion hat folgende Resultate gegeben:

0.1144 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1778 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.1384 g H₂O.

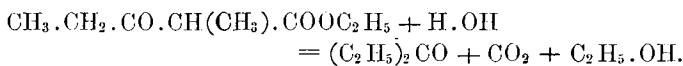
C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.70, H 8.93.
Gef. » 60.46, 60.28, » 8.79, 8.65.

Die Resultate dieser Analyse entsprechen der Zusammensetzung des α -Propionyl-propionsäureäthylesters, welcher von Hellon und Oppenheim¹⁾, A. Israel²⁾, Hantzsch und Wohlbrück³⁾

¹⁾ Diese Berichte **10**, 699 [1877]. ²⁾ Ann. d. Chem. **231**, 197.

³⁾ Diese Berichte **20**, 2332 [1887].

Hamonet¹⁾, L. Sabbatani²⁾ dargestellt worden ist. Die Eigenschaften des von mir erhaltenen Produktes fallen mit den von den obengenannten Forschern angegebenen zusammen. Die Konstitution dieses β -Keton säureesters wurde durch seinen Zerfall bei der Einwirkung von wäßriger Lauge bewiesen; es muß hierbei Diäthylketon resultieren nach der Gleichung:



Beim Kochen des Esters mit 10-prozentiger Kalilauge resultiert im Verlauf von 4 Stunden ein Produkt von ketonartigem Geruch; mit salzsaurem Semicarbazid erhält man daraus einen krystallinischen, bei 137—139° schmelzenden Körper (das reine Semicarbazon des Diäthylketons schmilzt bei 139°).

Nach der oben beschriebenen Gleichung muß man aus 3 g des angewandten Keton säureesters 1.6 g Diäthylketon erwarten; ich habe 1.4 g Keton bekommen. Die Entstehung des propionyl-propionsauren Äthyls bei der beschriebenen Reaktion wird durch folgende Gleichungen erläutert:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5 + \text{Mg} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Mg Br}) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5.$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Mg Br}) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Mg Br}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5 \\ = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Mg Br}) \cdot \text{C}(\text{OMg Br})(\text{O C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5.$
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Mg Br}) \cdot \text{C}(\text{O Mg Br})(\text{O C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg Br OH} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5.$

Ausbeute 35.3 % der Theorie.

Wie aus Gleichung 1 ersichtlich ist, bildet sich in der ersten Phase der Reaktion ein einfacher Halogenmagnesium-Ester:



nach der Zersetzung mit Wasser bildet sich hieraus propionsaures Äthyl.

Analyse des durch Verseifung des Esters hergestellten Silbersalzes der Propionsäure:

0.1486 g Sbst.: 0.0882 g Ag — 0.2878 g Sbst.: 0.1712 g Ag.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 59.66. Gef. Ag 59.35, 59.48.

3) Magnesium und α -monobrombuttersaures Äthyl.

7.0 g Magnesium werden in 55.0 g α -Brombuttersäureäthylester und dem gleichen Volum Äther aufgelöst. Man bekommt 25.3 g Öl. Beim Fraktionieren erhält man 9.0 g Öl, Sdp. ca. 220°; aus diesem An-

¹⁾ Bl. [3] 2, 334.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1897, I, 904.

teil bekommt man durch mehrfaches Fraktionieren ein Produkt vom Sdp. 222.8—223.4° (korr.), 755 mm. Seine Analyse hat folgende Resultate ergeben:

0.0984 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2656 g Sbst.: 0.6254 g CO₂, 0.2292 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.45, H 9.76.
Gef. » 64.91, 64.22, » 9.73, 9.59.

Die Substanz ist also der α -Butyryl-buttersäureäthylester,
CH₃.CH₂.CH₂.CO.CH(CH₂.CH₃).COO C₂H₅.

Diese Substanz wurde zuerst von Hamonet¹⁾ dargestellt, der ihren Siedepunkt zu 217—219° angibt. Der Grund davon liegt wahrscheinlich in der weniger großen Reinheit seines Produkts.

Beim Zersetzen des Ketonsäureesters mit Lauge bekommt man das Dipropylketon, welches in Form seines Semicarbazons vom Schmp. 131—133° identifiziert wurde.

Die Bildungsgleichungen entsprechen den obigen Formeln 1—3.

Die Anwesenheit von buttersaurem Äthyl wurde durch die Analyse des Silbersalzes der Buttersäure bewiesen.

0.2164 g Sbst.: 0.1196 g Ag. — 0.1910 g Sbst.: 0.1056 g Ag.

C₄H₇O₂Ag. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.27, 55.29.

Ausbeute 40.5 %.

4) Magnesium und α -Brom-isobuttersäureäthylester.

Zu 10.0 g zerkleinertem Magnesiumdraht werden 75 g bromisobuttersaures Äthyl, in Äther aufgelöst, zugegeben. Nach der Beendigung der Reaktion und der üblichen Verarbeitung resultierten 36.0 g Öl, aus welchem 24.0 g vom Sdp. 195—210° isoliert wurden. Durch mehrfache Destillation konnte man einen Anteil vom Sdp. 202.5—203.0° (korr.) (745.5 mm) isolieren. Diese Fraktion ist analysiert worden:

0.0774 g Sbst.: 0.1828 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.1332 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.45, H 9.76.
Gef. » 64.41, 64.24, » 9.55, 9.76.

Mitte aus 6 Bestimmungen des Mol.-Gew. = 160.4. Ber. für C₁₀H₁₈O₃ = 186.2.

Die Bildung [des $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethyl-acetessigesters²⁾, (CH₃)₂CH.CO.C(CH₃)₂.CO₂C₂H₅, entspricht der Formulierung 1—3 auf S. 591. Ausbeute 67.3 %. Diese Verbindung hat gleichzeitig mit mir

¹⁾ l. c.

²⁾ Cf. Salkind, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 97.

Dieser Körper ist also das Lacton einer β -Keton- δ -oxy-säure — der $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethyl- δ -Phenyl- δ -Oxy-Propionyl-essigsäure.

5. Magnesium und α -bromisovaleriansaures Äthyl.

Aus 75 g Bromester, Magnesium und Äther entstehen ganz analog wie bei den früher behandelten Bromestern 56.8 g Öl, welches hauptsächlich zwischen 190—250° übergeht. Aus dieser Flüssigkeit wurde eine Fraktion vom Sdp. 237.2—237.4° (korr.) (768.5 mm) isoliert. Die Analyse hat folgendes Resultat ergeben:

0.1834 Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.1690 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.1758 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₃. Ber. C 67.23, H 10.36.

Gef. » 66.91, 67.39, » 10.24, 10.18.

Die Substanz ist also der α -Isovaleryl-isovaleriansäure-äthylester, (CH₃)₂CH.CH₂.CO.CH[CH(CH₃)₂]COOC₂H₅.

Ausbeute gleich 60.3 % der Theorie.

Beim Kochen mit Kali entsteht daraus Isovaleron; mit Semicarbazid bekommt man ein Produkt vom Schmp. 107—109°; Isovaleronsemicarbazon schmilzt nach Nef¹⁾ und Dilthey²⁾ bei 109°.

Auch hier konnte isovaleriansaures Äthyl als Nebenprodukt erhalten werden; die Analyse des Silbersalzes der Säure führte zu folgenden Resultaten:

0.3342 g Sbst.: 0.1750 g Ag. — 0.1730 g Sbst.: 0.0890 g Ag.

C₅H₉O₂Ag. Ber. Ag 51.67. Gef. Ag 51.59, 51.44.

Organ.-chem. Universitätslaboratorium Kiew.

105. H. Staudinger und H. W. Klever: Über Ketene.

6. Mitteilung³⁾: Keten.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingang, am 8. Februar 1908; mitget. in der Sitzung am 10. Februar von
Hrn. O. Diels.)

Nach vorläufigen Versuchen schien die Darstellung des einfachen Ketens, CH₂:C:O, gemäß der von dem einen von uns ausgearbeiteten Methode wenig Aussicht auf Erfolg zu haben⁴⁾. Denn Chlor-essigsäurechlorid reagiert mit Zink entweder gar nicht oder, wenn es

¹⁾ Ann. d. Chem. **318**, 169.

²⁾ Diese Berichte **34**, 2121 [1901].

³⁾ Vorige Mitteilung, diese Berichte **40**, 1149 [1907].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **356**, 53.