

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Felje, Aug., Callinstr. 46, Hannover (durch R. Behrend und H. Decker);

Fischer, Hermann O. L., Forstweg 14, Jena (durch E. Fischer und K. Freudenberg);

Dudley, H. W., Crefelderstr. 20 I, Berlin NW. (durch O. Diels und W. Traube).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 22. Lieferung. Leipzig und Hamburg 1911.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. 145. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim und E. Peters. Heidelberg 1911.
2060. Knolls Pharmaka. Ludwigshafen 1911.
2061. Weinland, R., Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse und den maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches. V. 3. Auflage. Tübingen 1911.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

390. C. N. Riiber: Die Addition von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-malonsäure, Cinnamyliden-essigsäure und Phenyl-butadien.

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

Es ist von theoretischem Interesse zu wissen, wie ein Mol. Halogenwasserstoff sich an ein Molekül Cinnamyliden-malonsäure, Cinnamyliden-essigsäure und Phenyl-butadien wegen des in diesen Verbindungen enthaltenen konjugierten Systems C:C:C:C addiert; indessen bieten solche Untersuchungen Schwierigkeiten, weil die gebildeten Additionsprodukte sehr unbeständig sind und sich daher leicht den Reaktionen entziehen, die zur Konstitutionsbestimmung dienen sollen.

Es gelingt jedoch, bei den genannten Additionsprodukten der Cinnamyliden-malonsäure und Cinnamyliden-essigsäure durch die

Grignardsche Reaktion und nachfolgende Einwirkung von Wasser, Brom durch Wasserstoff zu ersetzen; die Konstitution der so erhaltenen Verbindung läßt sich dann durch oxydative Spaltung mit Kaliumpermanganat beweisen. In dem Additionsprodukt des Phenylbutadiens kann man durch Zinkmethyl das Brom durch Methyl austauschen und eine ähnliche oxydative Spaltung durchführen.

Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Cinnamyliden-malonsäure. Eine Verbindung der freien Säure mit Bromwasserstoff ließ sich nicht darstellen. Dagegen hat W. Hinrichsen¹⁾ gefunden, daß der Ester in ätherischer Lösung ein Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Ester aufnimmt, indem sich ein gelbes Öl bildet, welches den aufgenommenen Bromwasserstoff unter Regeneration von Cinnamyliden-malonest^r sehr leicht wieder abgibt.

Hinsichtlich der Konstitution dieses Additionsproduktes hat schon Hinrichsen eine Reihe von Versuchen angestellt (l. c., S. 201), durch welche er es wahrscheinlich gemacht hat, daß die Elemente des Bromwasserstoffs in 1.2-Stellung aufgenommen werden; einen vollgültigen Beweis zu erbringen, ist ihm aber nicht gelungen. Dieser scheiterte daran, daß das Additionsprodukt bei den vorgenommenen Reaktionen seinen Bromwasserstoff abgab, was zur Folge hatte, daß in Wirklichkeit der Cinnamyliden-malonest^r und nicht das Additionsprodukt mit den verschiedenen Mitteln reagierte.

Die Beweisführung gelingt jedoch durch die Grignardsche Reaktion, wenn man einen Kunstgriff benutzt. Das oben genannte Additionsprodukt reagiert nämlich nicht mit Magnesium; dagegen geht die Reaktion glatt vonstatten, wenn man mit einem Zusatz von Äther, welcher freien Bromwasserstoff enthält, arbeitet. Behandelt man die entstandene metallorganische Verbindung mit Wasser, so wird die MgBr-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, so daß der ganze Prozeß auf eine Reduktion hinausläuft und so Dihydro-cinnamyliden-malonest^r gebildet wird. Dieser gibt nun bei der Oxydation Benzoesäure und Bernsteinsäure, wodurch bewiesen ist, daß die beiden Elemente des Bromwasserstoffs in 1.2-Stellung addiert sind.

Man konnte sich denken, daß es sich bei der oben genannten Einwirkung von Magnesium tatsächlich nur um eine einfache Rückwärtsreduktion handelt, welche durch den aus Magnesium und freien Bromwasserstoff entstandenen naszierenden Wasserstoff bewirkt wird; es sollte also direkt der Dihydro-cinnamyliden-malonest^r entstehen. Daß dieses jedoch nicht der Fall ist, beweist die Tatsache, daß das nach der Behandlung mit Magnesium vorhandene Produkt in Äther

¹⁾ A. 336, 200 [1904].

sehr schwer löslich ist, während Dihydro-cinnamyliden-malonester darin glatt löslich ist.

Die verschiedenen Operationen wurden zweckentsprechend in folgender Weise kombiniert: 3 g Cinnamyliden-malonsäure-dimethylester werden in 40 ccm absolutem Äther gelöst, die Lösung mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt und diese Operation nach 24 Stunden wiederholt. Hierauf werden portionsweise 6 g Magnesiumdrehspäne zugesetzt und dann noch 2 g Magnesiumfeilspäne hinzugefügt, worauf 6 Stunden lang geschüttelt wird. Während dieser Behandlung hat sich die metallorganische Verbindung als ein in Äther schwer lösliches Öl am Boden ausgeschieden; die oben stehende Ätherschicht wird abgegossen, durch reinen Äther ersetzt und unter gleichzeitiger Kühlung von außen Eisstücke bis zur beendigten Reaktion zugesetzt und dann das überschüssige Magnesium durch Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht. Die Reaktionsmasse besteht nun aus zwei Schichten, einer ätherischen und einer wäßrigen; die erste wird mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes erhält man einen bedeutenden Anteil, welcher unter 0.16 mm bei 122—124° übergeht; die Analyse zeigt, daß diese Fraktion fast reiner Dihydro-cinnamyliden-malonester ist.

0.1866 g Sbst.: 0.4665 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.70, H 6.50.

Gef. » 68.18, » 6.86.

Die oxydative Spaltung dieses Esters mittels Kaliumpermanganat wurde im wesentlichen in früher beschriebener Weise¹⁾ ausgeführt und ergab als Spaltungsprodukte Benzoesäure und Bernsteinsäure, woraus die Konstitution hervorgeht.

Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Cinnamyliden-essigsäure.

R. Fittig²⁾, welcher die Addition von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-essigsäure studiert hat, beschreibt nur eine Verbindung, welche 2 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Cinnamyliden-essigsäure enthält, nämlich eine bei 110° schmelzende Säure.

Es läßt sich jedoch auch eine Säure darstellen, welche nur 1 Mol. Bromwasserstoff enthält, wenn man in wäßriger Lösung bei niedriger Temperatur arbeitet; bleibt die Lösung 14 Tage im Eisschrank stehen, so erhält man eine harzige Masse, die, in Benzol gelöst und vorsichtig mit Ligroin versetzt, kleine Nadeln ergibt, welche bei 128° schmelzen.

0.0794 g Sbst.: 0.0580 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₂Br. Ber. Br 31.34. Gef. Br 31.09.

Durch Einwirkung von Sodalösung wird unter Abgabe von Bromwasserstoff die ursprüngliche Säure regeneriert.

¹⁾ B. 37, 3123 [1904].

²⁾ A. 283, 337 [1894].

Da diese Verbindung sich weniger gut zur Feststellung der Konstitution eignet, habe ich auch hier den Beweis für das entsprechende Additionsprodukt von Bromwasserstoff an den Methyl-ester durchgeführt. Dieser wurde in der Weise erhalten, daß 2 g Ester und 12 g Bromwasserstoff in 36 g Äther gelöst wurden. Nach 5-tägigem Stehen bei 20° hat der Ester pro Mol. 1 Mol. Bromwasserstoff gebunden. Die erhaltene Lösung wurde nun in derselben Weise behandelt, wie oben für die entsprechende Verbindung der Cinnamyliden-malonsäure beschrieben ist, und die oxydative Spaltung ergab auch hier Benzoesäure und Bernsteinsäure, woraus hervorgeht, daß auch der Cinnamyliden-essigester die Elemente des Bromwasserstoffs in 1.2-Stellung aufnimmt.

Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Phenyl-
butadien.

Das Additionsprodukt wurde in der Weise erhalten, daß 10 g Phenylbutadien in 75 g einer 25-prozentigen Lösung von Bromwasserstoff in absolutem Äther gelöst wurden. Nach 12-stündigem Stehen wurde die Mischung in einer flachen Schale über Natronkalk und Schwefelsäure gestellt und so das gesuchte Additionsprodukt als ein dünnflüssiges, nach Apfelsinen riechendes Öl erhalten, welches eine nicht unbeträchtliche Menge von Krystallen enthält, die bei 146° schmelzen und nach der Analyse der Formel $C_{10}H_9Br, 2 HBr$ entsprechen.

0.1823 g Sbst.: 0.2155 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 0.2858 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_3$. Ber. C 32.36, H 2.99, Br 64.65.

Gef. » 32.24, » 2.98, » 64.56.

Das genannte ölarartige Additionsprodukt läßt sich auch bei 0.2 mm Druck nicht unzersetzt destillieren, spaltet sich vielmehr vollständig in Phenylbutadien und Bromwasserstoff, und ist überhaupt so unbeständig, daß es sich für die Konstitutionsbestimmung nicht eignet.

Dagegen läßt sich mittels Zinkmethyl eine beständige Verbindung, welche Methyl anstatt Brom enthält, in der Weise darstellen, daß man 10 g Öl in 50 ccm absolutem Äther löst, 10 g Zinkmethyl, verdünnt mit 25 ccm Äther, zusetzt und dann 15 Minuten lang bei 100° im Rohr erhitzt. Der hieraus als ein dünnflüssiges Öl isolierte Kohlenwasserstoff destillierte bei 84–86° unter 13 mm Druck.

0.1879 g Sbst.: 0.6225 g CO_2 , 0.1618 g H_2O .

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.34, H 9.66.

Gef. » 90.35, » 9.64.

Zur Lösung dieses Kohlenwasserstoffes in reinem Aceton wurden bei 15–20° 18 g gepulvertes Kaliumpermanganat unter Schütteln zugesetzt und das Gemisch nach eintägigem Stehen filtriert.

Aus dem abfiltrierten, tiefbraunen Pulver läßt sich mit Leichtigkeit benzoesaures Kalium ausziehen, und aus der acetonhaltigen Flüssigkeit durch einfaches Verdunsten isobuttersaures Kalium als ein Krystallbrei erhalten. Das letztgenannte Salz wurde in das Calciumsalz übergeführt, bei 150° getrocknet und mit Schwefelsäure abgeraucht.

0.2155 g Sbst.: 0.0984 g CaSO_4 .

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{aq}^1$). Ber. Ca 13.18. Gef. Ca 13.44.

Daß hier Isobuttersäure, nicht aber Buttersäure vorliegt, geht daraus hervor, daß die bei Siedehitze gesättigte Lösung des Kaliumsalzes beim Abkühlen ein festes Salz ausscheidet, und daß die Säure mit Kaliumpermanganat reichliche Mengen Oxybuttersäure ergibt.

Die genannten Spaltungsprodukte beweisen, daß dem Kohlenwasserstoff die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3$ zukommt und daß also das entsprechende Additionsprodukt die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ besitzt; die Elemente des Bromwasserstoffs haben sich also in diesem Falle in 3.4-Stellung angelagert.

391. W. Ipatiew: Polymerisation der Äthylen-Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1911.)

Gelegentlich der Untersuchung des Einflusses des Druckes²⁾ auf den Gang der katalytischen Zersetzung der Alkohole war durch mich zuerst gezeigt worden, daß das Äthylen, in meinen Apparat für hohe Drucke gepumpt und einem Erhitzen bis 400° unterworfen, einer Polymerisation unterliegt und sich in eine Flüssigkeit verwandelt, die aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen besteht und in breiten Grenzen übergeht. Wegen Mangels an Material war damals der Charakter der Kohlenwasserstoffe nicht bestimmt worden, die sich in dieser Flüssigkeit befinden. Zur Ausfüllung dieser Lücke wurde jetzt die Polymerisation des Äthylens in großem Maßstabe vorgenommen, beiläufig die niedrigste Temperatur, bei der eine bemerkbare Kondensation des Äthylens vor sich geht, bestimmt, und außerdem die katalytische Einwirkung der Tonerde auf den Gang der Reaktion untersucht. Außer dem Äthylen wurde die Polymerisation des Isobutylens studiert.

Die Polymerisation des Äthylens.

Zur Polymerisation des Äthylens wurden in dem Apparat für hohe Drucke in einem Eisenrohr gegen 30 l Äthylen komprimiert;

¹⁾ Vergl. A. 138, 361 [1866]. ²⁾ Ж. 38, 63 [1906]; C. 1906, II, 86.