

Über die Einwirkung von Metallen auf den α -Brompropionsäureäthyläther.

Von E. Scherks.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1881.)

Bei der Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich nicht beabsichtigt, das bei der Einwirkung von Metallen auf den α -Brompropionsäureäthyläther synthetisch entstehende Product zu studiren, es war vielmehr mein Bestreben, den Verlauf und den Mechanismus der erwähnten Reaction näher kennen zu lernen, oder wenigstens etwas zur Kenntniss derselben beizutragen.

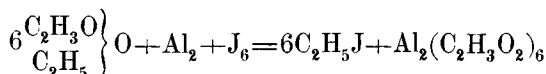
Die bei der genannten Reaction synthetisch entstehende Dimethylbernsteinsäure hat schon Wislicenus vor längerer Zeit dargestellt, wenn auch nicht näher beschrieben.¹

Die Synthesen kohlenstoffreicherer Verbindungen aus halogensubstituirten kohlenstoffärmeren können, wie es auch meine Versuche zeigen sollen, nicht als glatte Reactionen bezeichnet werden, indem die im „molekularen Zustande“ befindlichen Metalle auf die halogensubstituirten Verbindungen nicht nur synthetisch einwirken, sondern dieselben noch in anderer Richtung afficiren.

Erwärmt man ein Gemenge von α -Brompropionsäureäthyläther mit Zinkstaub auf etwa 120° , so tritt bei diesem Punkte eine stürmische Reaction ein. Es entwickelt sich hiebei reichlich ein, mit grün gesäumter Flamme brennendes, Gas, welches ich ursprünglich für Bromäthylämpfe oder einen damit gesättigten Kohlenwasserstoff hielt. In Folge dieser Annahme vermuthete ich, dass ich es im vorliegenden Falle mit einer Reaction zu thun habe, die der Gladstone-Triebe'schen sehr ähnlich ist. Gladstone und Triebe liessen bekanntlich Jod und Aluminium (im Verhältniss wie diese Elemente Al_2Jd_6 bilden) auf den Äthyl-

¹ Berl. Ber. I.

äther der Essigsäure einwirken und erhielten dabei Jodäthyl und Aluminiumsalz.¹ Die folgende Gleichung erläutert diese Reaction:



Es erschien mir nun interessant genug, zu untersuchen, ob die Einwirkung von Zinkstaub auf den α -Brompropionsäureäthyläther einen, der Gladstone-Tribe'schen Reaction gleichen oder ähnlichen Verlauf hat, ob das entweichende Gas wirklich Bromäthyl enthält und welcher Natur die übrigen Reactionproducte sind.

Zu diesem Behufe habe ich eine grössere Menge des α -Brompropionsäureäthyläthers dargestellt und will denselben, da er nur einmal und nach einer anderen Methode dargestellt wurde,² ganz kurz beschreiben.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung diente von Kahlbaum bezogene und durch fractionirte Destillation gereinigte Propionsäure. Diese wurde mit Brom in Röhren eingeschmolzen und durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 130—140° C. in α -Brompropionsäure übergeführt. Die so gewonnene Säure wurde hierauf wieder durch Destillation gereinigt und nur der um 200° siedende Antheil zur Ätherification verwendet.

In das Gemisch von gleichen Volumtheilen absoluten Alkohol und α -Brompropionsäure wurde Chlorwasserstoffgas so lange eingeleitet, als noch etwas absorbirt wurde. Ist auf diese Art genügend gesättigt worden, so scheidet sich die Flüssigkeit, auch ohne vorhergehenden Wasserzusatz, in zwei Schichten, wovon die untere aus dem specifisch schweren gebromten Äther besteht. Derselbe wurde nun mit Wasser gewaschen, mit CaCl getrocknet und schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen.

Der so gewonene und gereinigte Äther stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von anfangs angenehm obstartigem Geruch, der jedoch bei längerem Einathmen stechend wird und zu Thränen reizt. Am Lichte färbt er sich nach längerer Zeit gelb.

¹ Gladstone und Tribe. Berl. Ber. IX. 1134.

² Henry, Liebig's Annalen CLVI. 174.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·827 Substanz gaben 0·866 AgBr = 0·367 Br.
 II. 0·548 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0·665 CO₂
 und 0·243 H₂O.
 III. 0·2435 Substanz gaben 0·293 CO₂ und 0·1015 H₂O.

Berechnet für	Gefunden		
C ₂ H ₄ ·Br·CO·OC ₂ H ₅	I.	II.	III.
Br . . . 44·20 Perc.	44·35 Perc.	—	—
C . . . 33·14 „	—	32·97	32·92
H . . . 4·97 „	—	4·93	4·62

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Methode zu 6·225 anstatt 6·268 gefunden.

Der Siedepunkt des Äthers wurde zu 158° uncorr. gefunden.

Einwirkung von Zinkstaub auf den α -Brompropion- säureäthyläther.

Je 20—30 Grm. des in der oben angegebenen Weise erhaltenen Äthers wurden in einem Kolben mit Zinkstaub gemischt, so dass das Ganze einen dicken Brei bildete. Der Kolben wurde hierauf mit einem Kühler verbunden, dessen anderes Ende in eine Vorlage bestehend aus einem unten kugelförmig erweiterten U-rohr mündete. Das andere Ende des U-rohres wurde dann mit einem Gasleitungsrohr und Kautschukschlauch versehen, bestimmt zum Auffangen des Gases in einem kleinen Gasometer. Vor dem Versuch wurde durch den ganzen Apparat Kohlensäure hindurchgeleitet und der Kolben mit dem Äther im Ölbad erhitzt. Noch weit unter dem Siedepunkte des Äthers findet eine heftige Reaction statt, so dass man das Ölbad rasch entfernen muss. Es entwickelt sich eine Menge Gas und alsbald destillirt auch Flüssigkeit in die Vorlage über.

Nachdem mehrere Versuche in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, wurde zur Untersuchung der Reactionproducte geschritten. Was zunächst das Gas anbelangt, so brannte dasselbe mit blauer Flamme, wurde weder von Wasser noch Brom absorbiert, dagegen aber durch eine saure Auflösung von Kupferchlorur aufgenommen, aus welcher es durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden konnte, und dann angezündet mit

rein blauer Flamme verbrannte. Das Gas scheint somit reines Kohlenoxyd zu sein. Die gesammelten Destillate wurden nun einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und konnten mit Hilfe derselben in drei Fractionen getrennt werden: Eine sehr kleine -50° , eine ziemlich bedeutende ganz nahe bei 100° und schliesslich eine dritte bei $150-160^{\circ}$ die aus noch unverändertem Äther bestand. Die niederste Fraction zeigte einen grossen Bromgehalt, war schwerer als Wasser und fing bei 40° an zu sieden. Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0·215 Grm. Substanz gaben $0\cdot283 \text{ AgBr} = 0\cdot131 \text{ Br. d. i.} = 60\cdot09 \text{ Perc.}$ Wenn nun auch der Bromgehalt etwas zu gering ist, um die ganze Fraction für Bromäthyl zu erklären, so kann doch angenommen werden, dass sie (in Anbetracht des Siedepunktes und des specifischen Gewichtes) zum grössten Theil aus Bromäthyl besteht, welchem etwas Propionsäureäther der nächsten Fraction beigemischt ist.

In der eben erwähnten Fraction bei 100° konnten nur höchst unbedeutende Spuren Brom nachgewiesen werden. Es ist eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, in Wasser etwas löslich und specifisch leichter als dasselbe.

Es war somit nicht schwer, darin den Äthyläther der Propionsäure zu erkennen.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Zahlen:

- I. 0·0483 Grm. Substanz verdrängten bei 17° und 752 Mm. 11·5 Cc. Luft.
 II. 0·073 Grm. Substanz bei 20° C. und 735 Mm. 17·9 Cc. Luft.

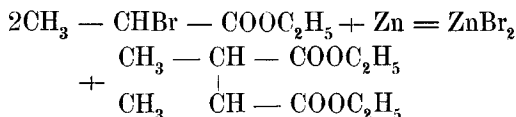
Berechnet für		Gefunden.	
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$			
Dichte	Mol. Grösse	Dichte	Mol. Grösse
5·530	102	I. 3·558	102·60
		II. 3·564	102·99

Es erübrigte nur noch die Untersuchung des Rückstandes im Destillationsgefässe. Neben viel Bromzink fand sich hier das Zinksalz einer complicirt zusammengesetzten organischen Säure vor. Der ganze Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausge-

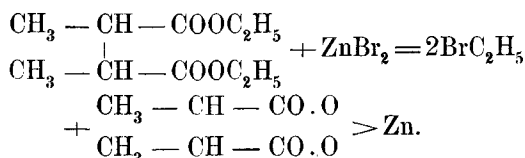
laugt und das Bromzink mit Silberoxyd abgeschieden. Das Filtrat wurde mit SH_2 ausgefällt und im Wasserbade eingedampft, wobei ein saurer Syrup zurückblieb. Die äusserst geringe Menge desselben liess leider eine nähere Untersuchung nicht zu. Höchst wahrscheinlich war es die in untergeordnetem Maasse entstandene Dimethylbernsteinsäure.

Ich will nun die beobachteten Thatsachen nochmals zusammenfassen:

Das Auftreten von Bromäthyl lässt eine Ähnlichkeit mit der schon oben erwähnten Reaction von Gladstone und Tribe nicht verkennen und kann man sich dessen Abspaltung etwa nach folgender Gleichung vorstellen:



In zweiter Reihe wirkt das entstandene Bromzink auf den Äther ein:



Diese Darstellung der Reaction lässt auch die Ähnlichkeit mit der Reaction von Friedel und Crafts erkennen. Friedel und Crafts haben nachgewiesen, dass ausser Aluminium nur noch Zink, Eisen und Zirkon die von ihnen gefundenen Synthesen verursachen können und dass auch die Zinke'schen Kohlenwasserstoffsynthesen in der aromatischen Reihe auf vorher gebildetes ZnCl_2 zurückzuführen sind.

Am schwierigsten bleibt die Erklärung des Auftretens von Kohlenoxyd, doch glaube ich nicht weit zu fehlen, wenn ich annehme, dass das Kohlenoxyd im gegebenen Falle einer ähnlichen Reaction seinen Ursprung verdankt, wie sie Jahn¹ gelegentlich der Destillation von Methylalkohol über erhitzten Zinkstaub in neuester Zeit beschrieben hat. Unter ähnlichen Umständen dürfte auch Wasserstoffgas entstanden sein, welches die Reduction des

¹ Wiener Monatshefte I. 378.

gebromten Äthers zu einfachem Propionsäureäther bewirkte. Die hohe Temperatur der Jahn'schen Reaction ist in diesem Falle durch die grosse Reactionsfähigkeit des gebromten Körpers gegen Zinkstaub ersetzt.

Zum Schlusse habe ich vergleichshalber noch die Einwirkung von molekularem Silber auf den Äther versucht. Das Auftreten von Kohlenoxyd konnte ich in diesem Falle nicht constatiren, dafür aber Bromäthyl und Propionsäureäther, welche Angaben auch durch eine Arbeit von Hell und Mühlhäuser¹ bestätigt worden sind.

Nach Abdestilliren dieser leicht flüchtigen Producte konnte dem Rückstande eine ölige Flüssigkeit entzogen werden, die bei 230—235° siedete und deren Zusammensetzung einem Adipinsäureäther entsprochen hat:

I. 0·228 Grm. Substanz gaben 0·491 CO₂ und 0·181 H₂O.

II. 0·307 „ „ „ 0·661 CO₂ „ 0·249 H₂O.

Berechnet für	Gefunden	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	I.	II.
C = 59·40 Perc.	58·80 Perc.	59·27 Perc.
H = 8·91 „	8·83 „	8·99 „

¹ Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Berl. Ber. XIII. 473.