

Über die Eignung von Bromessigsäureestern für Grignard'sche Synthesen

von

A. C. Röttinger und F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1913.)

R. Meyer¹ erhielt bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Magnesiumbromessigsäureäthylester in befriedigender Ausbeute Ketonsäureäthylester. Als wir nun diese Reaktion benutzen wollten, um einen Ketonsäuremethylester darzustellen, zeigte sich zu unserer Überraschung, daß bromessigsäures Methyl, in analoger Weise mit Magnesium behandelt, praktisch fast gar nicht reagierte, während sich dieses Metall in bromessigsäurem Äthyl in kurzer Zeit vollständig auflöste. Die Ursache dieser Erscheinung war wohl aller Voraussicht nach in der Methylestergruppe zu suchen, indem der entstehende Magnesiumbromessigsäuremethylester sofort mit unverändertem Bromessigsäuremethylester in Reaktion tritt und die so gebildete unlösliche Organomagnesiumverbindung das Magnesium einhüllt und unwirksam macht.

Auch nach J. Zeltner² und nach R. Stollé³ löst sich bei der Einwirkung von bromessigsäurem Äthyl das Magnesium leicht und fast vollständig auf. Aus dem Reaktionsgemisch erhielt ersterer nur harzige Produkte, während letzterer bei

¹ A., 347, 76.

² B., 41, 589.

³ B., 41, 954.

Verwendung von 140 g Ester und 20 g Magnesium 16 g Acetessigester und eine, wie es scheint, ganz geringe Menge Bromacetessigester isolieren konnte.

Aus diesen Versuchen, die wir wiederholt haben und die uns das gleiche Resultat ergaben, kann geschlossen werden, daß auch die Äthylestergruppe leicht mit schon gebildeter Magnesiumverbindung in Kondensation tritt; doch muß die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei wesentlich geringer sein als die der Methylestergruppe. Es war daher zu erwarten, daß die Ausbeuten steigen werden, wenn die Reaktion in zwei Stufen geteilt wird, indem man trachtet, zunächst möglichst rasch zur Magnesiumverbindung des Äthylesters zu gelangen und dann auf diese den Methylester als zweite Komponente einwirken läßt, was in der Tat durch den Versuch bestätigt wurde. Weiters war daran zu denken, daß durch Verwendung der Bromessigsäureester höherer Alkohole als erste Komponente die Magnesiumverbindungen noch beständiger werden würden und bei der Einwirkung eines Methylesters als zweite Komponente bessere Ausbeuten resultieren könnten. Von diesen beiden Möglichkeiten hat die erste sich bestätigt; die zweite aber konnte nicht realisiert werden, da einerseits sich die Tendenz zur Bildung komplizierterer Kondensationsprodukte und harziger Stoffe störend bemerkbar machte, andererseits die leichte Zersetzlichkeit der gewonnenen Ester bei den Trennungs- und Reinigungsarbeiten sich hindernd in den Weg stellte, wie die folgenden Ergebnisse unserer Versuche zeigen.

Während durch die Einwirkung von 1 Mol Magnesium auf 2 Mol bromessigsäures Äthyl nur minimale Mengen Bromacetessigsäureäthylester erhalten werden konnten, lieferte die Zerteilung der Reaktion im Sinne obiger Ausführungen 20% der theoretischen Ausbeute an dieser Substanz. Von Estern höherer Alkoholradikale wurden untersucht der Isopropylester, mit welchem eine 3·5prozentige Ausbeute an Bromacetessigsäureisopropylester erzielt wurde, der Isobutylester (Ausbeute an Rohprodukt 8%) und der tertiäre Butylester. Ferner wurden Versuche angestellt mit dem Benzylester. Hierbei bildete sich bromacetessigsäures Benzyl in guter Ausbeute (mindestens 20% der Theorie), bei den Versuchen aber, diese Substanz

durch Destillation zu reinigen, zeigte sich ein interessanter Zerfall, indem sie sich in Benzylbromid und Tetronsäure spaltete.

Da die Ursache dieses Zerfalles in erster Linie in dem Brom zu suchen war, wurde in analoger Weise acetessigsäures Benzyl dargestellt, welches unzersetzt destilliert. Auch in den früheren Versuchen war eine Störung durch das Brom möglich; daher wurde noch ein Versuch angestellt, der dies zeigen sollte. Bromessigsäures Äthyl wurde mit Magnesium behandelt und mit Methylacetat kondensiert; es entstand Acetessigäther in einer Ausbeute von 34⁰/₁₀₀.

Für die vorliegende Anwendung der Grignard'schen Reaktion zur Darstellung von β -Ketonsäureestern eignet sich also in erster Linie bromessigsäures Äthyl und dann bromessigsäures Benzyl zur Gewinnung der Magnesiumverbindung, mit welcher dann Methylester, respektive Säurechloride besonders leicht in Reaktion gebracht werden können.

Experimenteller Teil.

Die Resultate der im vorigen zitierten Versuche zeigten sich in ganz außerordentlichem Maße abhängig von der Versuchsanordnung. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen wurde die Grignard'sche Reaktion in einem mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben ausgeführt, dessen Inhalt durch einen Tulpenrührer kräftig durchmengt wurde.

Absoluter Wasserausschluß erwies sich als Grundbedingung positiver Reaktion. Daher kamen in Verwendung völlig reiner absoluter Äther, der über Natrium aufbewahrt wurde, frisch destillierte Ester und im Vakuum aufbewahrte feine Magnesiumdrehspäne und sublimiertes Jod.

Die Ausführung der Reaktion war stets die gleiche. Es wurden die Magnesiumspäne im Kolben mit Äther übergossen, wozu etwa das doppelte Volumen des Esters genommen wurde; dann wurde der Ester und ein Körnchen Jod zugefügt, der Kolben an den Apparat gesteckt und die Rührung erst langsam, dann rasch betätigt. Bald trat Trübung ein und die braune Jodfärbung verschwand. Dann begann der Äther zu

sieden. Die Reaktion wurde nun fallweise durch Kühlung oder Erwärmung (oder durch Regulierung des Rührwerkes) so geleitet, daß der Äther in gelindem Sieden erhalten wurde. Schien die Reaktion beendet, so wurde noch kurz erwärmt und nach dem Erkalten die zweite Komponente durch den Tropftrichter zugefügt, wobei das Rührwerk besonders rasch lief. Die Ausbeute erwies sich in hohem Maß abhängig von der Gründlichkeit der Durchmischung des Reaktionsgemisches. Nach etwa einer Stunde Erwärmens wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, die ausgeschiedene feste Magnesiumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und die Estergemenge mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde nun entweder nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand fraktioniert oder es wurde derselben die Ketoverbindung durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat entzogen. Diese Methode erwies sich aber nicht immer als brauchbar, da die Verseifungsgefahr zu groß ist. Wie in jedem einzelnen Falle verfahren wurde, wird weiter unten angegeben werden.

Einwirkung von Magnesium auf bromessigsäures Methyl.

1·2 g Magnesium (1 Mol) wurden mit Äther übergossen. Hierauf wurden 15·3 g bromessigsäures Methyl (2 Mol) und ein Körnchen Jod zugefügt. Das Gemenge wurde sich selbst überlassen. Nach etwa 10 Minuten begann die Reaktion, die bald sehr lebhaft wurde, jedoch nur kurz anhielt. Nach 20 Minuten war das Reaktionsgemisch völlig erkaltet und in zwei Schichten getrennt, von welchen die obere farblos und wasserklar war, die untere aber eine sirupdicke, schwarzgrüne Masse vorstellte, in der der größte Teil des Magnesiums eingebettet war. Dasselbe Resultat wurde erzielt, wenn die Rührung kräftig in Gang war und 2 Stunden erwärmt wurde. Auch dann war nur ein kleiner Teil des Magnesiums in Reaktion getreten und auch dann schied sich das Gemisch nach Einstellung des Rührwerkes in zwei Schichten.

Diese wurden durch vorsichtiges Abgießen so gut als möglich getrennt und separat untersucht. Als von der oberen Schichte der Äther abdestilliert war, verblieben im Kolben 13·5 g Substanz, aus welchen durch weitere Destillation 12·5 g reiner Methylester vom Siedepunkt 45° (10 mm) oder 53·5° (20 mm) erhalten wurden. Hierbei verblieb im Fraktionierkolben 1 g schmierige Masse, die bei weiterem Erhitzen rasch verkohlte.

Die untere Schichte wurde mit einigen Stückchen Eis zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Eine Probe dieser ätherischen Lösung, mit viel Wasser und Eisenchloridlösung geschüttelt, zeigte die für die saure Methylengruppe charakteristische kirschrote Färbung in geringem Maße. Die Ätherlösung wurde nun mit 20prozentiger Natriumcarbonatlösung öfters ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0·2 g eines rotbraunen Öls. Dieses gibt die Eisenchloridreaktion mäßig stark, geht im Vakuum von 60 bis 200° über und hinterläßt einen verkohlten Rückstand.

Bei diesem Versuche war das Auffälligste, daß es auf keine Weise gelang, das Magnesium völlig oder doch zum größeren Teile in Reaktion zu bringen. Dies führte zu der Annahme, daß sich bei der Einwirkung von Magnesium auf bromessigsäures Methyl sofort an die primäre Organomagnesiumverbindung ein zweites Molekül des Methylesters mit seiner Estergruppe anlagert und daß dieses neue Produkt das Magnesium einschließt und von der weiteren Reaktion abhält. Der Grund für diese Erscheinung ist jedenfalls die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Methylestergruppe, so daß die Methylester als zweite Komponente sehr gut, nicht aber als erste Komponente geeignet zu sein scheinen.

Hiernach schien die Vermutung berechtigt, daß der Äthylester bezüglich der Bildung der Magnesiumverbindung unter gleichen Versuchsbedingungen bessere Resultate ergeben wird wie der Methylester, weil sich die Anlagerung des zweiten Moleküles langsamer vollziehen wird. Dies bestätigte sich im folgenden Versuche.

Einwirkung von Magnesium auf bromessigsäures Äthyl.

Genau unter denselben Bedingungen wie im vorigen Versuche wirkten 2·4 g Magnesium auf 16·7 g bromessigsäures Äthyl ein. Diesmal dauerte die Reaktion etwa 3 Viertelstunden und es löste sich hierbei weitaus der größte Teil des Magnesiums auf. Durch längeres Stehenlassen wurde eine Trennung in zwei Schichten erzielt, von welchen die obere vorsichtig abgehebert wurde. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben nur 5·2 g Substanz, aus welchen 4·5 g reinen Äthylesters vom Siedepunkt 65·8° (20 mm) gewonnen wurden.

Auch die untere Schichte wurde wie im vorigen Versuch aufgearbeitet. Das erzielte Rohprodukt wog 0·3 g, während alles übrige als Natriumcarbonat unlöslich im Äther verblieben ist.

Es war nun naheliegend, die Vorzüge beider Estergruppen so auszunutzen, daß man Magnesium auf den Äthylester einwirken läßt, welche Reaktion gut zu verlaufen schien, und zu dieser Organomagnesiumverbindung den Methyl ester zufügt, welche Reaktion ebenfalls genügend kräftigen Verlauf versprach.

Einwirkung von bromessigsäurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsäuren Äthyls.

4·8 g Magnesium wurden mit Äther übergossen und 33·4 g bromessigsäures Äthyl und ein Körnchen Jod zugefügt. Nach 5 bis 8 Minuten zeigt sich der Beginn der Reaktion. Diese wurde bald sehr lebhaft (und erforderte bei Anwendung größerer Substanzmengen gute äußere Kühlung). Nach etwa 3 Viertelstunden war der größte Teil des Magnesiums gelöst, wenn das Rührwerk die ganze Zeit hindurch rasch gelaufen war. Wurde nun noch zirka 1 Viertelstunde am Wasserbad erwärmt, so blieben nur noch kleine Magnesiumteilchen ungelöst. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurden hierauf langsam durch den Tropftrichter 30·6 g bromessigsäures Methyl unter kräftiger Rührung zugefügt, wobei abermals auf kurze Zeit

Erwärmung eintrat. Das Gemenge wurde nun zirka eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt sofort auf genügend viel Eis gegossen, gut durchgemengt und dann vorsichtig bis zur sauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Der Äthertheil wurde im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Lösung nochmals ausgeäthert, die Äthertheile vereint und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum verblieben 39·3 g Substanz, welche bei 35 mm Druck der fraktionierten Destillation unter Verwendung eines Glasperlenaufsatzes unterworfen wurden. Hierbei ging mehr als die Hälfte unter 100° über, erwies sich als bromhaltig und dürfte zum größten Teil ein Gemenge von bromessigsäurem Methyl und bromessigsäurem Äthyl sein. Das Thermometer stieg im weiteren Verlaufe der Destillation langsam und gleichmäßig bis gegen 190°, wo Zersetzung eintrat und der braune, harzige Kolbeninhalt zu verkohlen begann. Die zwischen 100 und 150° übergegangene Partie wurde nun mehrmals fraktioniert, bis endlich 8·4 g einer bei 120 bis 123° (42 mm) siedenden Fraktion erhalten wurden.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende auf γ -bromacetessigsäures Äthyl stimmende Werte:

0·1832 g Substanz gaben 0·2328 g CO₂ und 0·0779 g H₂O.

0·3591 g Substanz gaben 0·3190 g AgBr.

C₆H₉O₃Br: Ber. für C 34·45%; H 4·34%; Br 38·24%. Gef. C 34·66%; H 4·76%; Br 37·80%.

Während also bei der Einwirkung von Magnesium auf bromessigsäures Äthyl allein nach Stollé und nach den eigenen Versuchen nur eine minimale Ausbeute zu erzielen ist, beträgt die Ausbeute bei der Einwirkung von Methylester auf die Magnesiumverbindung des Äthylesters 20% der theoretischen.

Auf Grund dieses Versuches hegten wir die Hoffnung, mit Bromessigsäureestern höherer Alkohole noch bessere Ausbeuten erzielen zu können, was aber nicht der Fall war. Denn, wengleich es richtig ist, daß die höheren Ester bei der Einwirkung von Magnesium nicht mehr so leicht mit sich selbst

reagieren, so entstehen doch andererseits viel unbeständigere Verbindungen, die sowohl die Behandlung mit Natriumcarbonat als auch die Destillation oft nicht aushalten. Außerdem fällt die Verseifungsgefahr bei der Zersetzung mit Eis und Säure bereits ins Gewicht, so daß sich vielleicht die Bromacetessigderivate primär in guter Menge bilden, ihre Isolierung aber nur teilweise gelingt. Vielfach wurden auch harzige Stoffe oder sehr komplizierte Flüssigkeitsgemenge erhalten, deren Aufarbeitung große Schwierigkeiten hat und nur bei größeren Mengen Ausgangsmaterial überhaupt möglich war. Die hiermit angedeuteten Versuche werden im folgenden geschildert.

Einwirkung von bromessigsäurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsäuren Isopropyls.

Darstellung des Bromessigsäureisopropylesters.

Nach C., 1897, II, p. 659, stellte R. L. Steinlen¹ den Isopropylester durch Veresterung der Bromessigsäure mit Schwefelsäure am Wasserbad her.

140 g Bromessigsäure, 60 g Isopropylalkohol und 30 g konzentrierte Schwefelsäure wurden 4 bis 5 Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde das Produkt der Vakuumdestillation unterworfen. Nach kurzem Vorlauf geht der Ester bei 59 bis 61° (10 mm) über. Die Ausbeute betrug zirka 60% der theoretischen. Im Gegensatz zu der Beschreibung von Steinlen, der ein hellgelbes Öl erhielt, erwies sich das bromessigsäure Isopropyl als leichtbewegliche farblose Flüssigkeit, die auch dauernd farblos bleibt, ebenso wie seine beiden niederen Homologen die Schleimhäute lebhaft angreift und stark zu Tränen reizt.

¹ Bull. Acad. roy. Belgique (3), 34, Nr. 7, 101 bis 108. Da uns diese Arbeit nicht zugänglich war, werden die aus dem Zentralblatt nicht zu entnehmenden Daten so angeführt, wie sie sich aus den eigenen Versuchen ergaben.

Die Brombestimmung dieser Substanz wurde außer nach Carius noch nach folgender Methode ausgeführt, die sich für alle Ester der Bromessigsäure bewährt hat und sich durch größte Einfachheit auszeichnet. Die Ester der Bromessigsäure zersetzen sich nämlich sofort beim Aufkochen mit Wasser und Anwesenheit von Silbernitrat. Wir führten die Bestimmung so aus, daß wir in ein kleines Becherglas die Substanz einwogen, mit zirka 10 cm^3 konzentrierter Silbernitratlösung versetzten und 10 bis 15 Minuten erwärmten. Erst erfolgte Trübung, dann ballte sich der Niederschlag nach Art des Bromsilbers zusammen, wurde im Goochtiiegel filtriert und gewogen.

- I. Nach Carius: $0\cdot3606\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3753\text{ g}$ AgBr.
II. Durch Kochen mit Wasser: $0\cdot4526\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4701\text{ g}$ AgBr.
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$: Ber. Br $44\cdot16\%$, Gef. Br I $44\cdot29\%$; II $44\cdot20\%$.

Grignard'sche Reaktion: $12\cdot2\text{ g}$ Magnesium wurden mit etwa 300 cm^3 Äther übergossen und ein Körnchen Jod zugefügt. Unter guter Eis-Ammonitratkühlung und langsamer Rührung wurden durch den Tropftrichter nach und nach 100 g bromessigsäures Isopropyl zugefügt. Die Reaktion ist äußerst lebhaft. Die Menge des Esters ist um zirka 10% größer als die theoretisch erforderliche und wurde so gewählt, daß sich nach den Erfahrungen der größte Teil des Magnesiums löste. War das nach etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden erreicht, wozu zum Schluß Erwärmen und rascher Gang des Rührwerkes notwendig war, dann wurden nach dem Erkalten langsam $76\cdot5\text{ g}$ Methylester durch den Tropftrichter zugefügt. Hierbei wurde nur eine schwache Erwärmung beobachtet. Nachdem 3 Viertelstunden lang für gelindes Sieden gesorgt worden war, wurde das erkaltete Reaktionsgemisch wieder auf Eis gegossen, unter ständigem Umrühren langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Diese Ätherlösung wurde mit dem Ätherteil vereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Bei der weiteren Vakuumdestillation ging bei 49 bis 91° (17 mm) ein farbloses Flüssigkeitsgemenge über, während ein zähflüssiges, gelbbraunes Öl zurückblieb, das sich, wie ein Vorversuch zeigte, bei weiterem Erhitzen zersetzte.

Das Destillat betrug 45 g und erwies sich, seiner Hauptmenge nach, nach wiederholter Destillation als bromessigsäures Methyl; daneben konnten mehrere ein bis zwei Tropfen große Fraktionen bromfreier Substanz erhalten werden, die jedoch durchaus nicht analysenrein waren. Der Rückstand betrug 38 g; er wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser, das mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht war, versetzt. Es fielen hierbei 30 g einer harzigen Masse aus, die durch ein nasses Filter getrennt wurden. Die Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Es blieben 7 g eines hellbraunen Öls zurück, welche der Vakuumdestillation unterworfen wurden. Da bei jeder Destillation ein Substanzverlust durch teilweise Zersetzung eintrat und nach fünfmaligem Fraktionieren noch keine konstante Fraktion erzielt werden konnte, wurde die Hauptmenge, die bei 85 bis 95° (17 mm) siedete und die Eisenchloridreaktion sehr kräftig gab, analysiert.

0·2812 g Substanz gaben 0·4055 g CO₂ und 0·1430 g H₂O.

0·5070 g Substanz gaben 0·3755 g AgBr.

C₇H₁₁O₃Br: Ber. C 37·67%; H 4·97%; Br 35·84%. Gef. C 39·33%; H 5·69%; Br 31·52%.

Aus dieser Analyse geht hervor, daß die Fraktion noch durch bromfreie Substanz verunreinigt war.

Das oberwähnte Harz, das die Eisenchloridreaktion nicht gab, in Kalilauge unlöslich, löslich aber in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton war, zeigte sich als ein äußerst kompliziertes Gemisch, das nicht näher untersucht wurde.

Die Ausbeute bei diesem Versuch betrug nach dem obigen 3·5% der Theorie.

Das γ -bromacetessigsäure Isopropyl ist ein dünnflüssiges Öl, das anfangs farblos ist, nach einiger Zeit aber eine hellgelbe Färbung annimmt. Seine warmen Dämpfe besitzen einen scharfen Geruch und greifen die Augen stark an, unterscheiden sich aber in der Art der Affektion deutlich von den Estern der Bromessigsäure. Die Substanz ist leicht löslich in Äther und Alkohol und in Natriumcarbonatlösung, unlöslich in kaltem

Wasser, zersetzt sich in heißem Wasser und färbt eine wässrige Eisenchloridlösung dunkelkirschrot.

Einwirkung von bromessigsäurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsäuren Isobutyls.

Darstellung des primären Isobutylesters der Bromessigsäure.

Nach C., 1897, II, p. 659, stellte Steinlen¹ auch diesen Ester durch Veresterung mit Schwefelsäure am Wasserbad her. Wir verfahren hierzu wie folgt:

140 g Bromessigsäure, 74 g primärer Isobutylalkohol und 30 g konzentrierte Schwefelsäure wurden am Wasserbad unter Rückflußkühlung 3 bis 4 Stunden erwärmt. Der kalte Kolbeninhalt wurde hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Nach kurzem Vorlauf ging die Hauptmenge des Esters bei $74\cdot5^{\circ}$ (10 mm) über. Die Ausbeute betrug 55% der theoretischen.

Der Isobutylester, welcher von Steinlen als gelbes Öl geschildert wird, ist eine leichtbewegliche, dauernd farblose Flüssigkeit, welche den für die Ester der Bromessigsäure charakteristischen Geruch besitzt, wie seine Homologen die Augen zu Tränen reizt, leicht löslich ist in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser und sich, wenn er nicht gut getrocknet aufbewahrt wird, leicht verseift.

Die Analyse wurde sowohl nach Carius als auch nach der beim Isopropylester beschriebenen Methode ausgeführt:

- I. Nach Carius: 0·2935 g Substanz gaben 0·2820 g AgBr.
- II. Durch Kochen mit H₂O: 0·3250 g Substanz gaben 0·3133 g AgBr.
C₆H₁₄O₂Br: Ber. Br 40·98%, Gef. Br I 40·89%; II 41·02%.

Grignard'sche Reaktion: 8·1 g Magnesium wurden mit Äther übergossen; hierauf wurden 71 g bromessigsäures Isobutyl und ein Körnchen Jod zugefügt und sofort auf zirka -20° gekühlt. Die Reaktion trat bald ein und wurde sehr leb-

¹ L. c.

haft. Die Menge des Esters betrug wieder um 10% mehr als berechnet wurde und reichte auch diesmal wieder aus, um nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden und Erwärmen den größten Teil des Magnesiums zu lösen. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch wurden unter kräftiger Rührung durch den Tropftrichter 51 g bromessigsäures Methyl zugefügt. Es trat eine beträchtliche Erwärmung ein und der Äther kam kurze Zeit ins Sieden. Dann wurde noch eine halbe Stunde erwärmt und nach dem Erkalten sofort auf Eis gegossen. Die Erfahrung lehrte, daß es bei diesem wie auch bei den anderen Versuchen von Wichtigkeit ist, daß das Reaktionsprodukt sofort nach der Reaktion verarbeitet werde; beim Stehenlassen über Nacht verringerte sich die spätere Ausbeute gewaltig, wogegen zahlreiche harzige Produkte auftraten.

Das mit Eis zersetzte Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer gemacht und gut ausgeäthert. Um dies vollständig zu erreichen, wurden die Wasserteile jeweils mit Eisenchloridlösung geprüft. Die Eisenchloridreaktion der gesammelten Ätherlösung war ziemlich kräftig. Diese wurde nun mit 20prozentiger Natriumcarbonatlösung so lange ausgeschüttelt, bis der letzte Teil mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab. Die Natriumcarbonatlösung wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nachdem der Äther zum größten Teil abdestilliert war, wurde die konzentrierte Lösung mehrmals rasch mit kaltem Wasser gewaschen. Wurden diese Wasserteile genau neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt, so fielen zirka 2·5 g eines Niederschlages aus, der erst aus glänzend silberweißen Plättchen bestand, sich aber bald ins Gelbliche verfärbte und am Boden des Glases sich zusammenballte. Er wurde als bromessigsäures Silber erkannt. Der Ätherteil wurde nun über Chlorcalcium getrocknet, dann vom Äther befreit und der Vakuumdestillation unterworfen. Wie ein früherer Versuch gelehrt hat, tritt bei der langsamen Destillation aus einem Ölbad völlige Zersetzung ein, bevor der Siedepunkt erreicht wurde. Nur durch rasches Erhitzen mit offener Flamme gelang es, allerdings auch unter Zersetzung, ein Destillat von 5·4 g zu erhalten, welches bei 94 bis 100° (12 bis 54 *mm*) übergang. Im

Kolben verblieb eine schwarze schmierige Masse. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug also 8% der Theorie. Dasselbe war fast farblos, nur die letzten Tropfen der Destillation waren gelbbraun gefärbt. Es gab mit wässrigem Eisenchlorid sofort eine äußerst dunkle Rotfärbung und besaß einen Geruch, der dem des bromacetessigsäuren Isopropyls fast gleich war. Dieses Rohprodukt wurde noch einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei wieder ein schwarzer Rückstand blieb und folgende Fraktionen erhalten wurden:

Fraktion I: 90 bis 92° (17 bis 30 *mm*).

Fraktion II: 98 bis 100° (30 bis 100 *mm*).

Brombestimmung:

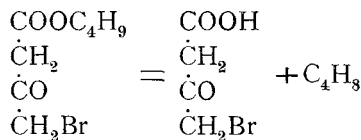
Fraktion I: 0·3775 *g* Substanz gaben 0·3702 *g* AgBr.

Fraktion II: 0·3110 *g* Substanz gaben 0·3441 *g* AgBr.

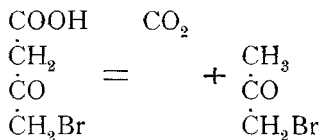
Ber. für $\text{COOC}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$: 33·72%; $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$: 58·36%.

Gef.: I 41·73%, II 47·08%.

Das rasche Ansteigen des Druckes bei der Destillation deutet darauf hin, daß größere Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte bei derselben entstehen. Der Grund hierzu ist in erster Linie darin zu suchen, daß der Bromacetessigsäureisobutylester im Sinne der Gleichung:



in Bromacetessigsäure und Butylen zerfällt, welches letzteres gasförmig entweicht. Die Bromacetessigsäure aber zerfällt in der Hitze sofort weiter nach der Gleichung:



in Monobromaceton und Kohlendioxyd. Die beiden gasförmigen Stoffe Butylen und Kohlendioxyd bewirken die Drucksteigerung, während das Monobromaceton mit unzersetzt übergehendem Bromacetessigsäureisobutylester sich verflüssigt. Dementsprechend zeigt die I. Fraktion, welche unter geringerem Druck erhalten wurde, einen Bromgehalt, der näher dem des Esters liegt, während die Brombestimmung der II. Fraktion einen Wert ergab, der auf größere Mengen beigemischten Bromacetons hinweist. Es sei daran erinnert, daß auch bei der Destillation von Estern höherer Fettsäuren mit höheren Alkoholen leicht Olefine entstehen, andererseits die Acetessigsäure beim Erwärmen in Aceton und Kohlendioxyd zerfällt.

Demnach wären beide Fraktionen ein Gemisch von unverändert übergegangenem Ester und Monobromaceton und würden sich nur durch den Gehalt an letzterem unterscheiden. Diese Ansicht wird gestützt durch die Tatsachen, daß erstens die I. Fraktion eine stärkere Eisenchloridreaktion gibt und zweitens die II. Fraktion die Augen viel lebhafter angreift, eine Eigenschaft, die dem Bromaceton in hohem Maße zukommt; ferner wird sie dadurch bewiesen, daß man nach wiederholtem raschen Destillieren der gesamten Menge Substanz ohne Trennung zuletzt ein Produkt bekommt, aus welchem durch einmalige Fraktionierung leicht reines Monobromaceton erhalten und als solches an seinen Eigenschaften und Analysenzahlen erkannt werden konnte.

Wiewohl also die Ausbeute bei diesem Versuch besser war als beim Isopropylester, so ist doch infolge der leichten Zersetzbarkeit die Gewinnung von γ -bromacetessigsäurem Isobutyl auf ein Minimum beschränkt. Daß sich primär ein großer Prozentsatz des gewünschten Produktes bilden muß, das wird auch dadurch erkennbar, daß verhältnismäßig wenig bromessigsäures Methyl unverändert bleibt. Es wurde nämlich der in Natriumcarbonat unlösliche Teil des Reaktionsproduktes (der im Ätherteil verblieben war) getrocknet und vom Äther befreit. Nach einer Vakuumdestillation wurden 8.5 g bromessigsäures Methyl erhalten, während im Kolben eine beträchtliche Menge harziger Substanzen zurückblieb.

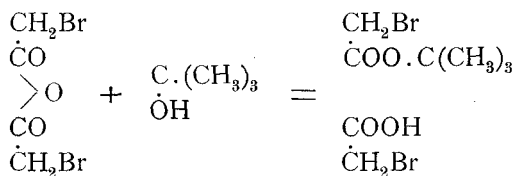
Nach diesem und dem vorigen Versuche schien es von Interesse, zu untersuchen, ob sich Moleküle mit noch verzweigten Kohlenstoffketten besser bewähren, und es wurde daher der Versuch mit dem tertiären Butyl angestellt.

Einwirkung von bromessigsäurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsäuren Trimethylcarbinols.

Darstellung des bromessigsäuren Trimethylcarbinols.

Die Veresterung der Bromessigsäure mit Schwefelsäure konnte am Wasserbad nicht erreicht werden, während bei höherer Temperatur Zersetzung eintrat. Es erwiesen sich vielmehr folgende zwei Methoden als brauchbar, von welchen die erste den Vorteil der Sicherheit hat, aber die geringere Ausbeute liefert, während die zweite nur bei sorgfältigster Arbeitsweise gelingt, jedoch die bessere Ausbeute ergibt und kürzere Arbeitszeit in Anspruch nimmt.

I. Esterbildung aus Anhydrid und Alkohol.



Darstellung des bromessigsäuren Natriums: Nach Bischoff und Walden¹ wurde verfahren, wie folgt. 3·3 g Natrium wurden in 33 g absoluten Alkohols gelöst und mit 50 cm³ Äther verdünnt. Ferner wurden 20 g Bromessigsäure in 150 cm³ Äther gelöst. Unter Eiskühlung wurden die beiden Lösungen zusammengewaschen und das ausgeschiedene Natriumsalz abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

¹ A., 279, 46.

Darstellung des Bromessigsäureanhydrids: Nach W. Steinkopf¹ wurden 16 g des Natriumsalzes mit 20 g Bromacetyl bromid gemengt, bei 25 mm Druck destilliert. Die von 153 bis 159° übergehende Fraktion wurde nochmals fraktioniert, wobei die Hauptmenge von 121 bis 125° (11 mm) übergang und beim Abkühlen erstarrte. Die Krystallmasse wurde rasch auf einen Tonteller gestrichen und im Vakuum getrocknet; sie ist äußerst hygroskopisch.

Zur Darstellung des Esters schlugen wir nun folgende Arbeitsweise ein: Äquivalente Mengen Bromessigsäureanhydrids und Trimethylcarbinols wurden 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich reichlich Krystalle von Bromessigsäure aus. Der ganze Kolbeninhalt wurde mit Äther aufgenommen und mehrmals mit einer 7prozentigen Natriumhydrocarbonatlösung durchgeschüttelt. Hierauf wurde der Ätherteil über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Ester ging bei 59° (12 mm) über. Die Ausbeute betrug nur 25% der theoretischen, da offenbar durch die hygroskopische Eigenschaft des Anhydrids das Reaktionsgemenge nicht ganz trocken war.

Das bromessigsäure Trimethylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, die sich auch bei längerem Aufbewahren nicht verändert, falls sie absolut trocken war, sonst aber in hohem Grade zur Verseifung neigt. Die Dämpfe greifen die Augen heftig an und ihr Geruch ist stärker als der des isomeren Isobutylesters.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·4475 g Substanz gaben 0·2337 g H₂O und 0·6151 g CO₂.

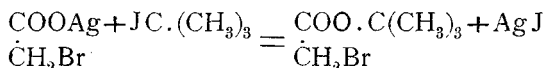
0·4785 g Substanz gaben 0·4702 g AgBr (I. Carius).

0·3196 g Substanz gaben 0·3134 g AgBr (II. Zersetzung mit H₂O).

C₆H₁₁O₂Br: Ber. C 36·92%; H 5·69%; Br 40·98%. Gef.: C 37·49%; H 5·84%; Br I 41·82%; II 41·73%.

¹ B., 45, 3136.

II. Esterbildung aus Silbersalz und Alkyljodid.



Zur Darstellung des Silbersalzes der Bromessigsäure erwies sich folgender Arbeitsgang als der beste:

Äquivalente Mengen Bromessigsäure und Silbernitrat wurden getrennt in möglichst wenig Wasser gelöst. Hierauf wurde die Bromessigsäurelösung mit der berechneten Menge einer zirka 25prozentigen Kalilauge von bekanntem Titer genau neutralisiert und nun unter Eiskühlung die Silbernitratlösung zugefügt. Es fiel ein dicker Brei von glänzend silberweißen Krystallblättchen aus, der sofort rasch abgesaugt, erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Äther gut gewaschen und im Exsikkator im Dunkeln 2 bis 3 Stunden im Vakuum getrocknet wurde. Nur auf diese Weise ist die Substanz in der angegebenen Zeit trocken zu erhalten, während sie sich rasch verändert, wenn sie bloß mit Wasser gewaschen, am Tonteller abgepreßt und im Vakuumexsikkator im Dunkeln getrocknet wird; sie nimmt dann in wenigen Stunden eine gelbliche Farbe an und geht in ein mattes Pulver über, welches sich nach etwa 2 Tagen fast völlig als Bromsilber erwies, das von organischer Substanz durchsetzt war. Das in der oben beschriebenen Weise getrocknete Silbersalz kann im Dunkeln viele Tage aufbewahrt werden, ohne sich für das Auge zu verändern, wird aber doch besser gleich weiter verarbeitet.

Darstellung des Esters: In einem kleinen, weithalsigen Kolben ragten durch einen doppeltgebohrten Kork ein Thermometer bis auf den Boden und ein etwa 15 bis 20 *mm* weites und zirka 50 *cm* langes Rohr bis zum Kolbenhals. Der Kolben befand sich in einer Eis-Ammonnitratkältemischung und enthielt 20 *g* tertiäres Butyljodid und zirka 30 *cm*³ absolut trockenen Äthers. Das Gelingen der Reaktion ist vor allem an die Güte des Butyljodids geknüpft und da das käufliche Präparat oft nicht den Anforderungen entspricht, so ist der Untersuchung desselben Aufmerksamkeit zu schenken. Frisch dargestelltes Butyljodid ist farblos, doch schadet eine schwache

Gelbfärbung nicht. Dunkler gefärbte Präparate müssen mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, gut getrocknet und bei gutem Vakuum destilliert werden. Zu diesem auf solche Art gereinigten Butyljodid wurden nun durch das Steigrohr in kleinen Partien unter Umschwenken des Kolbens 30 g bromessigsäures Silber zugefügt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Innentemperatur nie über -5° stieg und, wenn möglich, auf -10° gehalten wurde. War alles Silbersalz eingetragen, so wurde der Kolben einige Minuten bei Zimmertemperatur belassen und der Brei dann rasch abgesaugt. Das Filtrat wurde unter Hinzufügen einiger Eisstücke mit einer fünfprozentigen Natriumhydrocarbonatlösung rasch gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der nun folgenden Destillation ging der Ester bei $62\cdot3^{\circ}$ (14 mm) über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Ausbeute betrug 45% der theoretischen.

Analyse:

0·2685 g Substanz gaben 0·1360 g H_2O und 0·3588 g CO_2 .

0·2871 g Substanz gaben 0·2721 g AgBr.

$C_6H_{11}O_2Br$: Ber. C $36\cdot92\%$; H $5\cdot69\%$; Br $40\cdot98\%$. Gef. C $36\cdot45\%$; H $5\cdot67\%$; Br $40\cdot33\%$.

Grignard'sche Reaktion.

Infolge der hohen Gestehungskosten des tertiären Butylesters wurde die Reaktion nur mit geringen Mengen ausgeführt, weshalb es nicht möglich war, einen einheitlichen Stoff zu erzielen. Wir beschränken uns daher auf die Beschreibung:

0·81 g Magnesium wurden mit Äther versetzt und mit 6·50 g bromessigsäurem Trimethylcarbinol und einem Körnchen Jod in Reaktion gebracht. Hierzu war es diesmal nötig, etwas zu erwärmen. Auf diese Weise einmal in Gang gebracht, lief die Reaktion glatt zu Ende. Nachdem das Magnesium gelöst war, wurden 5·10 g bromessigsäures Methyl zugefügt. Hierbei konnte keine Erwärmung beobachtet werden. Das Gemenge wurde nun zirka eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wie gewöhnlich auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer gemacht. Der im Scheidetrichter getrennte Ätherteil gab mit Eisenchloridlösung nur eine schwache

Färbung. Er wurde getrocknet und der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 17 *mm* Druck ging bei 53 bis 56° ein farbloses Destillat über, das seiner Hauptmenge nach bromessigsäures Methyl war. Im Kolben verblieb ein gelbbraunes Öl, das sich bei weiterer Destillation zu zersetzen drohte. Es wurde mit Äther digeriert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der Rückstand, der sich in Kalilauge löste, wurde hieraus mit Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und vom Lösungsmittel befreit; es hinterblieb eine kleine Menge eines braunen Harzes. Die Ätherlösung des Öls gab mit Eisenchloridlösung eine mäßige Rotfärbung. Da an eine Isolierung der geringen Menge etwa noch vorhandenen bromacetessigsäuren Trimethylcarbinols durch Destillation nicht zu denken war, wurde versucht, dasselbe aus dem Gemenge mittels der Kupferverbindung abzuscheiden, aber auch dieser Versuch blieb ohne Resultat.

Einwirkung von bromessigsäurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsäuren Benzyls.

Darstellung des bromessigsäuren Benzyls.

Um den Benzylester der Bromessigsäure darzustellen, wurde nach folgender Methode vorgegangen. Äquivalente Mengen Bromessigsäure und Benzylalkohol wurden vereinigt in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, in welchem ein Einleitungsrohr, bis zum Boden reichend, und ein kurzes Ableitungsrohr eingepaßt waren. Unter Vorschaltung einer Schwefelsäurewaschflasche und eines Chlorcalciumrohres und unter Nachschaltung eines ebensolchen wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung durch das Gemisch geleitet, wobei der Kolben in Eis gebettet war. Dann wurde das Ganze noch etwa 5 bis 7 Stunden in Eis stehen gelassen. Zuletzt wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde nun der Vakuumdestillation unterworfen, wobei der Ester nach kurzem Vorlauf bei 144° (10 *mm*) übergang.

Das bromessigsäure Benzyl ist eine dauernd farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in ganz geringem Grade die

Augen und die Schleimhäute angreift. Die Analyse ergab folgende Werte:

0·0924 g Substanz gaben 0·0329 g H₂O und 0·1591 g CO₂.

0·0923 g Substanz gaben 0·0753 g Ag Br (I).

0·2343 g Substanz gaben 0·1924 g Ag Br (II).

C₉H₉O₂Br: Ber. C 47·16⁰/₁₀; H 3·96⁰/₁₀; Br 34·90⁰/₁₀. Gef.: C 46·96⁰/₁₀;
H 3·98⁰/₁₀; Br I 34·72⁰/₁₀; II 34·95⁰/₁₀.

Grignard'sche Reaktion.

3·65 g Magnesium wurden mit Äther übergossen und mit 34·4 g bromessigsäurem Benzyl und einem Körnchen Jod versetzt. Die Reaktion begann sehr rasch und war sehr kräftig. Unter guter Rührung hatte sich in einer halben Stunde der größte Teil des Magnesiums gelöst. Hierauf wurden 22·95 g bromessigsäures Methyl zugefügt und noch 1 Viertelstunde erwärmt. Das kalte Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure deutlich angesäuert und gut ausgeäthert. Der Ätherteil gab mit Eisenchloridlösung eine starke Rotfärbung. Er wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei der I. Destillation wurden größere Fraktionen bei zirka 50°, 90°, 120° und 180° erzielt, die sich aber durchaus nicht deutlich absonderten; das Thermometer stieg vielmehr ziemlich gleichmäßig und nur das Destillations-tempo war ein verschiedenes. Als nun versucht wurde, die Fraktionen so gut als möglich zu trennen, zeigte sich, daß die Siedepunkte bei jeder weiteren Destillation beträchtlich sanken, während stets ein Rückstand im Fraktionierkolben verblieb. Zuletzt gelang es, zwei kleine Fraktionen bei 44 bis 47° (16 mm) und bei 90 bis 97° (12 mm) und dazwischen die Hauptfraktion bei 76 bis 78° (10 mm) zu gewinnen, welche letztere, nochmals rektifiziert, bei 75 bis 75·5° (10 mm) überging. Alle drei Fraktionen waren farblos und keine gab die Eisenchloridreaktion. Die Analyse der Hauptfraktion ergab folgende Werte:

I. 0·3204 g Substanz gaben 0·1205 g H₂O und 0·5720 g CO₂.

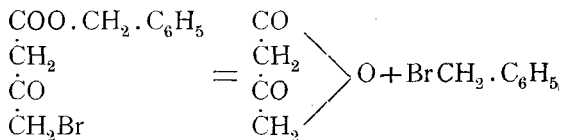
II. 0·5040 g Substanz gaben 0·1980 g H₂O und 0·9071 g CO₂.

I. 0·5475 g Substanz gaben 0·5990 g AgBr.

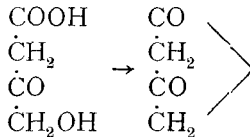
II. 0·3094 g Substanz gaben 0·3366 g AgBr.

C_7H_7Br : Ber. C 49·13%; H 4·13%; Br 46·74%. Gef. I C 48·69%; H 4·21%; Br 46·56%. II. C 49·09%; H 4·40%; Br 46·30%.

Die auf Grund dieser Analyse sich ergebende Bruttoformel C_7H_7Br kommt sowohl dem Bromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_3$ als auch dem Benzylbromid $C_6H_5 \cdot CH_2Br$ zu. Da nun das Brom aus der Kette leicht abgespalten werden kann, aus dem Kern jedoch nicht, so wurde zwecks Feststellung, welche Substanz vorliege, folgendermaßen vorgegangen: Wenige Tropfen der Substanz wurden mit Natriumcarbonatlösung kurz gekocht. Die wässrige Flüssigkeit wurde angesäuert und es konnten in ihr nunmehr beträchtliche Mengen Brom sowohl durch Silbernitrat als auch durch Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden. Hieraus ergab sich, daß bei der Destillation von bromacetessigsaurem Benzyl Benzylbromid entstanden ist. Dies wäre nach folgender Gleichung denkbar:



Das entstandene Lakton, welches sich von der β -Keto- γ -oxybuttersäure ableitet:



ist als Tetronsäure bekannt und von L. Wolff¹ aus dibromacetessigsaurem Äthyl dargestellt worden durch längeres Erhitzen auf 120 bis 130° bei einem Drucke von 30 bis 40 mm und nachträgliches Entziehen des Broms mit Natriumamalgam in Sodalösung. Die Tetronsäure ist nach Wolff eine weiße,

¹ A., 291, 226.

krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 141° . Da sich also (nach Wolff) dieses Lakton aus dem Äthylester der Bromacetessigsäure und der Dibromacetessigsäure bildet, in ersterem Falle aber nicht isoliert werden kann, weil es unter den dortigen Versuchsbedingungen nicht beständig ist, war zu erwarten, daß auch bei der Destillation des Benzylesters der Bromacetessigsäure neben Benzylbromid Tetrensäure entstanden war und diese, respektive ihre Zersetzungsprodukte die Destillationsrückstände bildeten.

Um nun festzustellen, ob in diesen Destillationsrückständen nennenswerte Mengen von Tetrensäure erhalten geblieben sind, wurde der Versuch noch einmal wiederholt, wobei 8 g Magnesium, 70 g Benzylester und 50 g Methylester zur Reaktion gebracht wurden. Der Versuch verlief ganz wie oben beschrieben. Nach wiederholtem Fraktionieren wurden folgende Substanzen rein isoliert:

5 g bromessigsäures Methyl
18·5 g Benzylbromid.

Die Kolbenrückstände der Destillationen wurden zuerst mit wenig Äther, dann mit warmem Wasser extrahiert und die Lösung eingedampft. Obgleich die harzige, schmierige Masse für dieses Verfahren wenig geeignet schien, gelang es doch, eine kleine Menge hellbrauner Kryställchen zu erhalten, die bei 136 bis 141° schmolzen und hieran, sowie an ihren anderen Eigenschaften als Tetrensäure erkannt wurden. Die Hauptmenge der Tetrensäure scheint sich bei den wiederholten Destillationen, ähnlich wie dies bei den Versuchen von Wolff der Fall war, verändert zu haben.

Aus der gewonnenen Menge Benzylbromid rechnet sich mindestens 20prozentige Ausbeute an primär entstandenem bromacetessigsäurem Benzyl.

Da die Ursache der leichten Abspaltbarkeit des Benzylrestes im vorliegenden Falle wohl nur auf die Anwesenheit des γ -ständigen Bromatoms zurückzuführen ist, wurde in einem weiteren Versuche der Magnesiumbromessigsäurebenzylester mit Methylacetat als bromfreier Komponente in Reaktion

gebracht, wobei die Isolierung des Acetessigsäurebenzylesters keine Schwierigkeiten bot.

Einwirkung von Methylacetat auf die Magnesiumverbindung des bromessigsäuren Benzyls.

Um Gewißheit darüber zu erlangen, daß das Brom bei der Destillation hinderlich war und sich andererseits der Benzylester zur Grignard'schen Reaktion verhältnismäßig gut eignet, wurde der Versuch mit bromfreier 2. Komponente angestellt.

4·8 g Magnesium wurden mit Äther überschichtet. Hierauf wurden 55 g bromessigsäures Benzyl und ein Körnchen Jod zugefügt. Die Reaktion war sehr kräftig. Hierbei war starker Gang des Rührwerkes notwendig, da sich sonst zwei Flüssigkeitsschichten trennten. Zuletzt wurde noch eine Viertelstunde erwärmt und, bis der größte Teil des Magnesiums sich gelöst hatte, abkühlen gelassen. Nun wurden 15 g essigsäures Methyl zugeführt. Es trat lebhafte Erwärmung ein. Eine halbe Stunde wurde noch erhitzt, der kalte Kolbeninhalt dann auf Eis gegossen und deutlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Ätherteil gab mit Eisenchloridlösung keine Färbung. Er wurde über Chlorcalcium über Nacht stehen gelassen. Eine nunmehrige Probe färbte Eisenchloridlösung dunkelrot. Es war dies der einzige Fall bei sämtlichen hier beschriebenen Versuchen, wo sich das Gleichgewicht zwischen der primär entstehenden Ketoform und der Enolform so langsam herstellte, daß dieser Übergang an der Farbreaktion wahrgenommen werden konnte.

Der Ätherteil wurde weiters mit Natriumcarbonatlösung extrahiert. Das Extrakt wurde nun angesäuert und ausgeäthert, der Ätherteil über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es hinterblieben hierbei 6 g eines harzigen Rückstandes, während ein Destillat bei 103 bis 104° (15 mm) überging. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden 4·2 g eines bei 97° (12 mm) siedenden Destillates erhalten, das folgende Analysenzahlen gab:

0·0665 g Substanz gaben 0·1674 g CO₂ und 0·0388 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃: Ber. C 68·71⁰/₁₀; H 6·30⁰/₁₀. Gef. C 68·66⁰/₁₀; H 6·53⁰/₁₀.

Das Präparat war bromfrei und gab eine intensive Eisenchloridreaktion.

Das acetessigsäure Benzyl ist eine leicht bewegliche, dauernd farblose, geruchlose Flüssigkeit, leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute betrug 11⁰/₁₀ der Theorie. Es bestätigte sich also die Vermutung, daß der Benzylester an sich bessere Resultate liefert als die anderen höheren Ester, während als das störende Element das Brom angesprochen werden muß.

Dies letztere gewinnt eine weitere Stütze in dem folgenden Versuch.

Einwirkung von Methylacetat auf die Magnesium- verbindung des bromessigsäuren Äthyls.

8·1 g Magnesium wurden mit 55·7 g bromessigsäurem Äthyl in ätherischer Lösung unter Zufügung von Jod in der gewohnten Weise in Reaktion gebracht. Wenn alles Magnesium gelöst war, wurden 24·7 g essigsäures Methyl zugefügt. Hierbei trat lebhafte Reaktion ein. Nach halbstündigem Erwärmen wurde der erkaltete Kolbeninhalt auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Ätherteil wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, das Extrakt angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherteil wurde mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fraktioniert. Es wurden endlich 14·5 g einer bei 71° (12 mm) siedenden Fraktion erhalten, die an ihren Eigenschaften als Acetessigäther erkannt wurde.

Die Ausbeute betrug somit 34⁰/₁₀ der theoretischen, also wieder mehr als bei dem analogen Versuch mit bromessigsäurem Methyl.

Aus den geschilderten Versuchen ergibt sich, daß sich von den Bromessigsäureestern das bromessigsäure Äthyl am

besten für die Grignard'sche Reaktion eignet, weil die Substanzen mit höheren Estergruppen einerseits zahlreichere Nebenprodukte und Verharzungen verursachen, andererseits sich gegenüber den nötigen Methoden der Aufarbeitung nicht widerstandsfähig genug erweisen. In zweiter Linie erscheint das bromessigsäure Benzyl für diesen Zweck geeignet. Die Kondensation der erhaltenen Magnesiumverbindung dagegen erfolgt am leichtesten mit Methylestern.
