

# Über die Einwirkung von Propanal-2-methyl-2-brom auf Natriummalonester

Von

Adolf Franke und Gerald Groeger

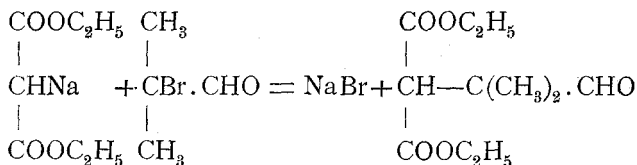
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Im trimolekularen Propanal-2-methyl-2-brom ist das Bromatom außerordentlich fest gebunden, so daß es in allen bisher untersuchten Fällen nicht zur Reaktion gebracht werden konnte.<sup>1</sup> Auch beim längeren Erhitzen mit Natriummalonester in alkoholischer Lösung trat keine Umsetzung ein. Wir konnten den polymeren Bromaldehyd unverändert zurückgewinnen.

Das Bromatom im monomeren Propanal-2-methyl-2-brom hingegen zeichnet sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus, wie der eine von uns schon früher zeigen konnte.<sup>1</sup>

Wir erwarteten daher, daß bei der Einwirkung auf Natriummalonester analog der Reaktion mit Halogenalkylen ein substituierter Malonester entstehen werde.

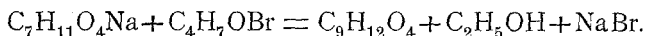


Tatsächlich trat beim Zugießen des Bromaldehyds zu einer alkoholischen Lösung von Natriummalonester sofort Reaktion unter spontaner Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium ein. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes, einer schön krystallisierten,

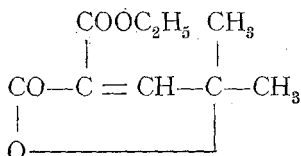
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 205, 210, 1122.

farblosen Substanz, ergab aber, daß die Reaktion in ganz anderem Sinne verlaufen sei.

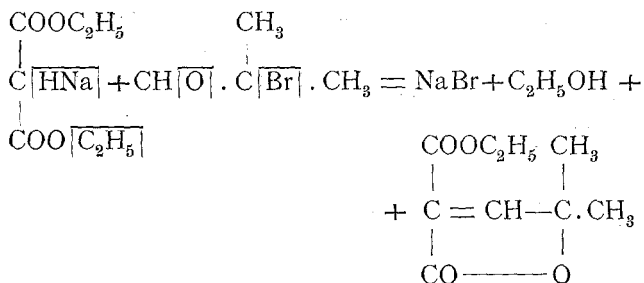
Wir konnten zunächst feststellen, daß dem Körper die Bruttoformel  $C_9H_{12}O_4$  zukomme, daß also nicht nur 1 Mol Bromnatrium, sondern auch 1 Mol Alkohol abgespalten worden sei.



Die weitere Untersuchung ergab, daß der Äthylester der Penten-2-olid-1, 4-Methyl-4-Methylsäure-2 vorliege.

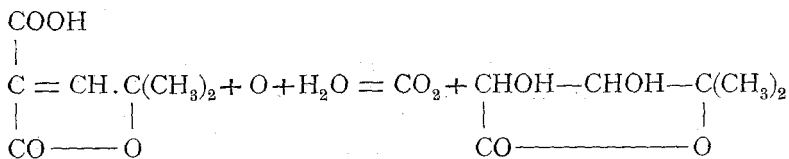


Er ist aus dem Natriummalonester und dem Bromaldehyd nach folgender Reaktionsgleichung entstanden:



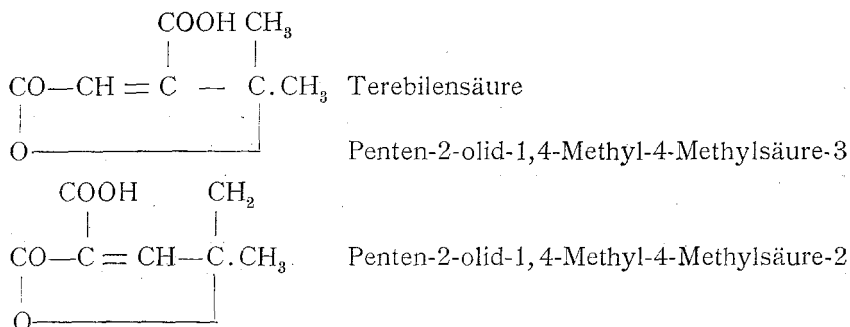
Bei der Verseifung entsteht eine Laktensäure  $C_7H_8O_4$ , was durch die Elementaranalyse und durch das Verhalten bei der Titration festgestellt werden konnte.

Bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung — es trat auch bei tiefen Temperaturen sofort Entfärbung ein — wurde ein farbloser kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt  $97^\circ$  und der Bruttoformel  $C_6H_{10}O_4$  erhalten. Auch die Bildung dieser Substanz steht in Übereinstimmung mit der eben angegebenen Konstitutionsformel.



Es liegt das Lakton der Pentantriol-2, 3, 4-säure-Methyl-4 ( $\gamma$ -Dimethylerythronsäure) vor.

In der Literatur findet sich unter dem Namen Terebilensäure eine Säure beschrieben, welche mit der von uns erhaltenen Säure  $C_7H_{14}O_4$  isomer und bezüglich der Struktur sehr ähnlich ist.



Die Terebilensäure lagert Brom in der Kälte nicht an. Dasselbe konnten wir bei unserer Säure beobachten.<sup>1</sup>

## Experimenteller Teil.

### Darstellung des Propanal-2-Methyl.

Die bisher übliche Darstellung der Fettaldehyde-Oxydation des Alkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure — liefert durchwegs keine befriedigenden Ausbeuten.

So erhält man bei der Oxydation des Isobutylalkohols im günstigsten Falle 35% der Ausbeute an Aldehyd, bei der Oxydation des Amylalkohols nur 15 bis 20%.

Die schlechte Ausbeute an Aldehyd, aber auch der hohe Preis des Bichromates veranlaßten uns, nach einer besseren Darstellungsmethode Umschau zu halten und wir fanden, fußend auf den Beobachtungen von Ipatiew<sup>2</sup>, eine solche, welche der bisher üblichen in jeder Hinsicht überlegen ist.

Durch ein schwer schmelzbares Glasrohr, welches mit Messingspänen<sup>3</sup> (ungefähr 50 cm lange Schicht) beschickt und in einem kurzen Verbrennungssofen zur dunklen Rotglut erhitzt wird, leitet man in einem langsamen Kohlensäurestrom die Dämpfe von Isobutylalkohol (100 g im Verlauf einer Stunde). In der gut gekühlten Vorlage sammelt sich ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol an, aus welchem man durch Destillation leicht den Aldehyd abtrennen kann (60 bis 68°). Die höher siedenden Anteile bestehen aus mehr oder

<sup>1</sup> Fittig, Roser, B. 15, 297; A. 220, 261; A. 226, 370.

<sup>2</sup> B. 35, 1947.

<sup>3</sup> Die Späne wurden vorher durch Waschen mit Äther sorgfältig gereinigt.

weniger aldehydhaltigem *i*-Butylalkohol und können sogleich wieder zur Aldehyddarstellung verwendet werden.

Die Fraktion 60 bis 68° ist fast ganz reiner, acetönfreier Isobutyraldehyd. Beim Versetzen mit wenig Schwefelsäure in der Kälte erstarrt sie vollständig zu einer festen, weißen Krystallmasse. Wir erhielten so über 50% der theoretischen Ausbeute an Paraldehyd, berechnet auf den verwendeten Alkohol.

Neben der weitaus besseren Ausbeute hat diese Art der Darstellung von Isobutyraldehyd noch den Vorteil der rascheren Durchführbarkeit. Der Aldehyd ist fast völlig rein (acetonfrei), es entfallen die Nebenprodukte: Isobuttersäure, Isobuttersäureisobutylester, Aceton u. a. Nicht unwesentlich ist die Tatsache, daß bei der pyrogenetischen Darstellung der Aldehyde das Kaliumbichromat erspart wird.

Auch für die Darstellung anderer Aldehyde eignet sich das Verfahren. Diesbezügliche Versuche, über welche in Kürze berichtet werden soll, sind im Gange.

### Propanal-2-methyl-2-brom und Natriummalonester.

Frisch entpolymerisierter Bromisobutyraldehyd<sup>1</sup>, 45 g, wurden zu einer absolut alkoholischen Lösung von Natriummalonester (1 Mol) in kleinen Portionen zugesetzt, wobei unter spontaner Erwärmung reichlich Abscheidung von Bromnatrium eintrat. Nach Stehen über Nacht wurde noch eine Stunde lang am Wasserbad unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten Wasser zugefügt. Es bildeten sich zwei Schichten, die untere ein dickliches Öl, die obere eine wässerig-alkoholische Bromnatriumlösung. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit dem schweren, gelben Öl vereinigt. Nun wurde Kohlensäure eingeleitet, nochmals mit wenig Wasser die organischen Salze möglichst entfernt und endlich nach Vertreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Es ging zuerst unveränderter Malonester und dann von 177 bis 178° (25 mm Druck) ein farbloses Öl über (24 g). Im Kolben blieb nur wenig zurück.

Das bei 177 bis 178° übergegangene Öl erstarrte alsbald zu schönen, glasklaren Krystallen, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Siedepunkt 70 bis 80°) zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 68°.

I. 0·1699 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3639 g CO<sub>2</sub> und 0·0969 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3042 g Substanz, 0·6523 g CO<sub>2</sub> und 0·1813 g H<sub>2</sub>O. In 100 Teilen:

I. C 58·42, H 6·38; II. C 58·48, H 6·67;

ber. auf C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> C 58·69, H 6·57.

<sup>1</sup> Bezüglich der Darstellung: Franke, Monatshefte für Chemie, XXI, 205, 210.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn<sup>1</sup> gaben I. 0·0353 g im Naphtalindampf (bei 14 mm) vergast eine Druckerhöhung von 200 mm, II. 0·0350 g eine Druckerhöhung von 191 mm.

Daraus ergibt sich (Konstante für Naphtalin 1050)<sup>2</sup> das Molekulargewicht:

I. 185, II. 192, ber. auf  $C_9H_{12}O_4$  184.

### Quantitative Verseifung.

5·10 g Substanz ( $C_9H_{12}O_4$ ) wurden mit 75 cm<sup>3</sup> 1 norm. Lauge am Wasserbade erwärmt und dann die unverbrauchte Lauge mit 1 norm. Säure zurücktitriert (Phenolphthalein als Indikator) (19·68 1 norm. HCl). Für die Verseifung demnach verbraucht 75·0—19·68 = 55·32 cm<sup>3</sup> 1 norm. Lauge. Das entspricht einem Äquivalentgewicht von 92·2. Das Molekulargewicht der Substanz  $C_9H_{12}O_4$  beträgt 184, also genau das Doppelte.

Um die bei der Verseifung entstandene Säure zu erhalten, wurde in 4 Partien je 14 cm<sup>3</sup> 1 norm. HCl zugesetzt und im Schacherlapparat ausgeäthert. So wurde die Säure in 4 Fraktionen erhalten; die zuletzt ausgeätherte Fraktion hinterließ eine farblose, krystallinische Säure. Sie zeigte den Schmelzpunkt 127° und zersetzte sich nicht (keine CO<sub>2</sub>-Abspaltung) beim längeren Erhitzen auf 180°.

0·2955 g Säure verbrauchen 18·8 cm<sup>3</sup> zehntelnorm. Lauge, woraus sich das Äquivalentgewicht zu 157 ergibt (berechnet für  $C_7H_8O_4$  = 156).

Nach Erwärmen mit überschüssiger 1 norm. Lauge traten beim Zurücktitrieren mit Salzsäure (Phenolphthalein als Indikator) die für Laktonsäuren typischen Erscheinungen — Entfärbung und nach einiger Zeit wieder Rotfärbung — auf.

Bei der Verbrennung gaben 0·1060 g Substanz 0·2095 g CO<sub>2</sub> und 0·0488 g H<sub>2</sub>O.

C 53·90 %, H 5·15 %; ber. für  $C_7H_8O_4$  C 53·84, H 5·12.

### Oxydation.

Sowohl der Ester  $C_9H_{12}O_4$  als auch die freie Säure  $C_7H_8O_4$  entfärben neutrale Permanganatlösung sofort.

3 g Ester wurden in ungefähr 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Rührung 1·8 g Permanganat (d. i. die einem Atom O entsprechende Menge) gelöst in 150 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt. Es trat sofort Entfärbung und Abscheidung von Braunstein ein, obwohl die Temperatur nahe bei 0° gehalten wurde. Als dann noch 50 cm<sup>3</sup> 1 % KMnO<sub>4</sub>-Lösung zugesetzt wurden, blieb die Rosafärbung lange sichtbar.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1899, 909.

<sup>2</sup> Die Konstante wurde mit reinem Nitrobenzol und mit Benzoesäureäthylester bestimmt und zu 1050 gefunden.

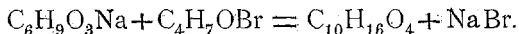
Nun wurde die neutral reagierende Flüssigkeit im Schacherl-apparat ausgeäthert ohne vom Braunstein filtriert zu werden und so eine weiße, krystallinische Substanz gewonnen (1 g). Dieselbe reagierte neutral, war in Wasser löslich und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmelzpunkt 97.

0·0973 g Substanz gaben 0·1768 g CO<sub>2</sub> und 0·0605 g H<sub>2</sub>O.

C 49·55, H 6·95; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> C 49·3, H 6·9.

### Propanal-2-methyl-2-brom und Natriumacetessigester.

Beim Zusammenbringen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung schied sich reichlich Bromnatrium ab. Wir konnten durch Vakuumdestillation eine Fraktion 135 bis 140° abscheiden, welche nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung einen Körper von der Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> enthält, der demnach aus einem Molekül Bromaldehyd und einem Molekül Natriumacetessigester durch Abspaltung von Bromnatrium entstanden ist.



Über den Mechanismus der Reaktion, sowie über die Konstitution des Reaktionsproduktes C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O können wir bis nun nichts Bestimmtes aussagen.