

46. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Aethylpropylketon;

von

Eugen Sokoloff.

Die Untersuchung der Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Aethylpropylketon wurde mit der Absicht unternommen, den tertiären Alkohol Diäthylpropylcarbinol synthetisch darzustellen.

Zur Reaction wurden 70 Grm. Keton und 300 Grm. C_2H_5J angewandt. Das Gemisch dieser Substanzen wurde in eine Retorte auf feinkörniges Zink gegossen, dann die Retorte zwei Wochen lang in Wasser von der Zimmertemperatur aufbewahrt und schliesslich drei Tage im Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurden die Produkte abdestillirt. Es wurden 82 Grm. eines Oeles erhalten, welches über geschmolzener Pottasche getrocknet wurde. Beim Fractioniren sammelte man zwei grosse Fractionen: die eine bei 120° — 125° (ca. 25 Grm.) und die andere bei 155° — 165° (ca. 40 Grm.)

Durch weiteres Fractioniren wurde aus der zweiten Fraction ein Theil mit dem Siedep. 158° — 159° gewonnen (Thermometer in den Dämpfen bis 50° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefässe 50° , Barometerstand bei 0° 753,7 Mm.). Die Analyse dieses Theiles gab folgende Zahlen:

0,1220 Grm. der Substanz gaben 0,3290 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{18}O$:
C	73,54	73,83 %
H	13,66	13,83 „

Das Diäthylpropylcarbinol stellt eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit campherartigem Geruche dar. Der Siedep. liegt bei $160,5^{\circ}$ (corr.). Das spec. Gewicht des Alkohols wurde mit dem Sprengel'schen Pyknometer bestimmt.

Gewicht des Wassers bei	0°	3,0545 Grm.
„ „ „	20°	3,0500 „
„ „ Alkohols „	20°	2,5595 „
„ „ „	30°	2,5355 „
„ „ „	35°	0,5235 „

Spec. Gew. des Alkohols bei	20°	auf Wasser bei	0°	.	0,83794	Grm.
"	"	"	20°	"	0,83918	"
"	"	"	20°	"	0,83791	"
"	"	"	30°	"	0,83008	"
"	"	"	35°	"	0,82615	"

Der Essigäther des Diäthylpropylcarbinols wurde durch 10 stündiges Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 140° dargestellt. Der so gewonnene Aether wurde mit Wasser und einer schwachen Sodalösung ausgewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Er siedet bei 176°—178°. Seine Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1325 Grm. der Subst. gaben 0,3405 Grm. CO_2 u. 0,1425 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$:
C	70,08	69,76 %
H	11,95	11,63 %

Oxydation des Diäthylpropylcarbinols. — Es wurden auf 7 Grm. des Alkohols 32 Grm. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 45 Grm. H_2SO_4 und 180 Grm. H_2O (nach der Berechnung auf 1 Mol. Alkohol 6 At. Sauerstoff) genommen. Die Oxydation wurde unter Erwärmen im Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich grün färbte, ausgeführt. Während des Erwärmens entwich etwas Kohlensäure, welche durch Barytwasser constatirt wurde.

Die bei der Reaction entstandenen organischen Säuren wurden so lange der Destillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die Trennung der Säuren wurde durch fractionirte Neutralisation nach der Methode von Liebig ausgeführt. Die Säuren wurden sodann in Form ihrer Silbersalze analysirt.

Das Silbersalz aus dem Destillate.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$: 55,38 %.

1. Ausscheidung:

0,2545 Grm. des Salzes gaben 0,1440 Grm. Ag = 56,58 %.

2. Ausscheidung:

0,3160 Grm. des Salzes gaben 0,1820 Grm. Ag = 57,95 %.

3. Ausscheidung:

0,3580 Grm. des Salzes gaben 0,2145 Grm. Ag = 59,91 %.

4. Ausscheidung:

0,1585 Grm. des Salzes gaben 0,0965 Grm. Ag = 60,88 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: 59,67 %.

1. Ausscheidung:

0,3065 Grm. des Salzes gaben 0,1825 Grm. Ag = 59,54 %.

2. Ausscheidung:

0,4970 Grm. des Salzes gaben 0,2990 Grm. Ag = 60,16 %.

3. Ausscheidung:

0,2840 Grm. des Salzes gaben 0,1765 Grm. Ag = 62,15 %.

4. Ausscheidung:

0,1770 Grm. des Salzes gaben 0,1115 Grm. Ag = 63,00 %.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: 64,67.

Also bilden sich bei der Oxydation Butter-, Propion- und Essigsäure.

Demnach geschieht die Oxydation des Alkohols nach zwei Richtungen. Der Kohlenstoff, welcher im Molekül des Alkohols die Radicale bindet, oxydirt sich theilweise zusammen mit dem Radical C_2H_5 , theilweise mit dem Radical C_3H_7 .

Kohlenwasserstoff C_8H_{16} . Oben wurde erwähnt, dass beim Fractioniren des öligen Produktes der Reaction von C_2H_5J und Zn auf Aethylpropylketon zwei grosse Fractionen mit den Siedetemperaturen 120° — 125° und 155° — 165° erhalten wurden. Die erste von diesen Fractionen enthielt hauptsächlich den Kohlenwasserstoff C_8H_{16} , welcher aus derselben durch Erwärmen über Natrium und später durch Fractioniren abgeschieden wurde. Er siedet bei $118,5^\circ$ (Thermometer in den Dämpfen bis 45° eingesenkt, Temperatur am Destillationsgefässe 35° , Barometerstand bei 0° 761,6 Mm.). Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1245 Grm. der Subst. gaben 0,3905 Grm. CO_2 u. 0,1635 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für C_8H_{16} :
C	85,54	85,71 %
H	14,59	14,29 „

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} ist eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen charakteristischen Geruch besitzt. Er siedet bei $119,4^\circ$ (corr.). Das spec. Gew. wurde mittelst des Sprengel'schen Pyknometers bestimmt.

Gewicht des Wassers bei	0°	3,0545 Grm.
„ „ „	20°	3,0500 „
„ „ C_8H_{16}	20°	2,2495 „
„ „ „	30°	2,2175 „
„ „ „	35°	2,2015 „

Spec. Gew. des C_8H_{16}	bei 20°	auf Wasser	bei 0°	. . .	0,73645 Grm.
" " " "	" 20°	" "	" 20°	. . .	0,73754 "
" " " "	" 20°	" "	" 4°	. . .	0,73657 "
" " " "	" 30°	" "	" 0°	. . .	0,72598 "
" " " "	" 35°	" "	" 0°	. . .	0,72074 "

Bromür $C_8H_{16}Br_2$. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich energisch mit Brom, weshalb die Darstellung des Bromürs durch Zugießen von Brom zur ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs ausgeführt wurde. Der Aether und überschüssiges Brom wurden im Vacuum über H_2SO_4 und CaO entfernt. Die Brombestimmung gab folgende Resultate:

0,7490 Grm. des Bromürs gaben 1,0320 Grm. AgBr, entsprechend 58,63 % Br; der Theorie nach müsste man 58,82 % erhalten.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} . Zur Oxydation wurden auf 5 Grm. des C_8H_{16} 27 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 36 Grm. H_2SO_4 und 150 Grm. H_2O genommen; die Menge des $K_2Cr_2O_7$ entsprach 6 At. Sauerstoff auf 1 Mol. des C_8H_{16} . Die Oxydation wurde unter denselben Bedingungen, welche bei der Oxydation des Alkohols angegeben sind, ausgeführt. CO_2 wurde in ganz unbedeutender Quantität erhalten. Die bei der Oxydation erhalten organischen Säuren wurden durch fractionirtes Neutralisiren getrennt und als Silbersalz analysirt.

Das Silbersalz aus dem Destillate.

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$: 55,38 %.

1. Ausscheidung:

0,4385 Grm. des Silbers gaben 0,2545 Grm. Ag = 58,70 %.

2. Ausscheidung:

0,4250 Grm. des Salzes gaben 0,2470 Grm. Ag = 58,12 %.

3. Ausscheidung:

0,2170 Grm. des Salzes gaben 0,1280 Grm. Ag = 58,98 %.

Das Silbersalz aus dem Rückstande.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$: 59,67 %.

1. Ausscheidung:

0,5930 Grm. des Salzes gaben 0,3660 Grm. Ag = 61,72 %.

2. Ausscheidung:

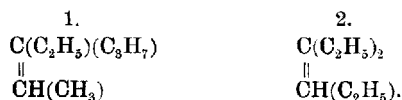
0,8145 Grm. des Salzes gaben 0,5120 Grm. Ag = 62,98 %.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$: 64,67 %.

Also sind durch Oxydation des C_8H_{16} dieselben Säuren, wie durch die des Alkohols gebildet worden.

444 Sokoloff: Untersuchung der Kohlenwasserstoffe

Die erhaltenen Resultate bekräftigen eine der Constitutionsformeln, welche für den Kohlenwasserstoff angenommen werden können, nämlich von den zwei nachstehenden die erste Formel:



47. Untersuchung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol und Aethyldipropylcarbinol;

von

Eugen Sokoloff.

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} ist bei der Gewinnung des Methyldipropylcarbinols durch die Reaction von Jodmethyl und Zink auf Butyron erhalten worden. Durch Erwärmen über Natrium gereinigt, siedet er bei $119,5^\circ$ (das Thermometer in den Dämpfen bis 45° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefäße 35° , Barometerstand bei 0° 761,6 Mm.). Die Analyse des Kohlenwasserstoffs gab folgende Resultate:

0,1285 Grm. der Substanz gaben 0,4025 Grm. CO_2 u. 0,1665 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für C_8H_{16} :
C	85,42	85,71 $\frac{0}{10}$
H	14,39	14,29 „

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} stellt eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die den für die Kohlenwasserstoffe charakteristischen Geruch besitzt. Sein Siedepunkt liegt bei $120,4^\circ$ (corr.). Die Bestimmung des spec. Gew. mit dem Sprengel'schen Pynometer ergab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei	0°	3,0545 Grm.
" " "	20°	3,0500 „
" " C_8H_{16} "	20°	2,3340 „
" " " "	30°	2,2080 „
" " " "	35°	2,1915 „
Spec. Gew. des C_8H_{16} bei	20° , auf Wasser bei 0°	0,73138 „
" " " " "	20° , " " "	0,73246 „
" " " " "	20° , " " "	0,73150 „
" " " " "	30° , " " "	0,72287 „
" " " " "	35° , " " "	0,71746 „