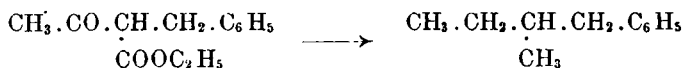


58. Julius Tafel: Eine Anomalie bei der Acetessigester-Reduktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1912.)

Vor 4 Jahren haben Tafel und Hahl¹⁾ gefunden, daß bei der elektrolytischen Reduktion des Benzyl-acetessigesters ein Kohlenwasserstoff entsteht, welcher sämtliche Kohlenstoffatome der Benzyl-acetessigsäure enthält und daher als β -Benzyl-butan angesprochen wurde:



Später konnten Tafel und Jürgens²⁾ das Reduktionsverfahren so ausbilden, daß über 50 % des Ausgangsmaterials in gesättigten Kohlenwasserstoff verwandelt wurden, und sie haben das Verfahren auf den Acetessigester selbst und auf einige seiner aliphatischen Substitutionsprodukte ausgedehnt.

Die Konstitution der so gewonnenen Kohlenwasserstoffe schien nach ihrer Bildungsweise außer jedem Zweifel zu stehen, und da schon die Rohprodukte der Reduktion durch ihren sehr geringen Siedebereich³⁾ ihre Einheitlichkeit dokumentierten, war ich geneigt, die recht beträchtlichen Abweichungen unserer Siedetemperatur-Beobachtungen von einigen früheren Literaturangaben auf Fehler in den letzteren zurückzuführen. Für 3-Methyl-3-äthyl-pentan (dem Diäthyl-acetessigester entsprechend), 2-Benzyl-butan (Benzyl-acetessigester) und 2-Methyl-2-benzyl-butan (Methyl-benzyl-acetessigester) lagen keine Angaben vor. Für 3-Methyl-hexan (Propylacetessigester) und 3-Methyl-heptan (Butyl-acetessigester) waren sie alt und an wahrscheinlich nicht einheitlichem Material gewonnen. Es fiel aber damals schon auf, daß unsere Siedetemperaturen für diese Kohlenwasserstoffe sich nicht wesentlich von den in der Literatur für die normalen Isomeren angegebenen Siedepunkten unterschieden, also höher waren, als man hätte erwarten sollen. Außerdem lag, wie Tafel und Jürgens hervorhoben, für das 2.4-Dimethyl-hexan (Isobutyl-acetessigester) eine neuere, anscheinend einwandfrei begründete Siedepunktsangabe von

¹⁾ B. 40, 3314 [1907].

²⁾ B. 42, 2548 [1909].

³⁾ Ich halte dies für eine zweckmäßige Bezeichnung des Temperaturintervalls, innerhalb dessen ein Präparat bei der Destillation vollkommen übergeht.

Latham Clarke¹⁾ vor, die 7° tiefer lag, als wir beobachteten, und ich habe daher eine nähere Untersuchung dieser Differenz angekündigt²⁾.

Diese, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Andre begonnen, ist durch meine Erkrankung stark verzögert worden. Hr. Andre hat nach meinem Weggang von Würzburg die Arbeit dort im Einvernehmen mit mir und z. T. in sehr dankenswerter Weise von meinem früheren Privatassistenten Hrn. Wilhelm Schepß unterstützt fortgeführt.

Zunächst haben wir die Reduktion des Isobutyl-acetessigesters nach verschiedenen Seiten hin eingehend untersucht, dabei aber keinen Anhaltspunkt dafür finden können, daß unsere Siedepunktsbestimmung irgendwie irrtümlich sei.

Hiernach mußte an die Möglichkeit eines abnormen Verlaufs der Acetessigester-Reduktion gedacht werden, umsomehr als Clarke³⁾ auch am 3-Methyl-heptan, das er aus Methyl-äthyl-butyl-carbinol (aus Methyl-butyl-keton und Äthyl-magnesiumbromid) darstellte, einen um 7° niederen Siedepunkt fand, als Tafel und Jürgens.

Die Möglichkeit wurde zur Gewißheit, als wir das Verfahren auf weitere substituierte Acetessigester, darunter den Äthyl-acetessigester, ausdehnten und aus dem letzteren einen Kohlenwasserstoff erhielten, der schon als Rohprodukt einen Siedebereich von weniger als 2° und den Siedepunkt des normalen Hexans 68–69° zeigte, während nach den übereinstimmenden Angaben von J. Wislicenus und von Zelinsky und Zelikow das zu erwartende 3-Methyl-pentan bei 62–64° sieden soll.

Tabelle I.

	Beobachtet	Erwartet	n.
Äthyl-acetessigester	68.2–69.1° (742) ⁴⁾	62–64° (746) ⁵⁾	68–69.5° ⁶⁾
Propyl-acetessigester	98–99° (748) ⁷⁾	91° ⁸⁾	98–99° ⁹⁾
Butyl-acetessigester	123–124° (750) ¹⁰⁾	117.8° (760) ¹⁰⁾	123–126° ¹¹⁾

¹⁾ B. 40, 352 [1907]; Am. Soc. 30 1144 [1908]. ²⁾ l. c. 2550 Anm.

³⁾ Am. Soc. 31, 558 [1909]. Die Abhandlung ist mir erst nach meiner letztzitierten Publikation zur Kenntnis gekommen.

⁴⁾ S. experimenteller Teil.

⁵⁾ Wislicenus, A. 219, 312 [1883]. Zelinsky und Zelikow, B. 34, 2865 [1901]. Vergl. auch den Schluß des experimentellen Teils.

⁶⁾ Der Siedepunkt des n-Hexans ist sehr häufig bestimmt worden, aber nicht immer kann die chemische Identität des Präparats als einwandfrei sichergestellt gelten, vor allem nicht bei den aus Petroleum herausdestillierten Präparaten. Clarke, Am. Soc. 33, 520 [1911], nimmt 68.8° an als Mittel der Angaben von Young, Soc. 67, 1072 [1895] und 73, 911 [1898] für Hexan

In der Tabelle I (S. 438) sind die bisher reduzierten Acetessigester mit einer normalen Alkyl-Gruppe als Substituenten zusammengestellt. Unter »beobachtet« sind die Siedepunkte der aus ihnen gewonnenen Kohlenwasserstoffe aufgeführt (Barometerstand in Klammern), unter »erwartet« die von anderen Autoren bestimmten Siedepunkte der Paraffine, welche nach der Konstitution der Acetessigester zu erwarten waren, also des 3-Methyl-pentans, 3-Methyl-hexans und 3-Methyl-heptans, und endlich unter *n.* die Siedepunkte der entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe.

Da unsere Elementaranalysen mit aller Sicherheit ergeben, daß die Reduktionsprodukte Grenzkohlenwasserstoffe sind, kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß bei der vollständigen Reduktion der in die Tabelle aufgenommenen Acetessigester nicht die erwarteten, sondern normale Kohlenwasserstoffe entstehen.

Es muß also bei der Reaktion, wenn man die heute allgemein angenommenen Formeln für die substituierten Acetessigester zu Grunde legt, eine Wanderung der zum Methyl reduzierten Carboxäthylgruppe angenommen werden, und es ist dabei in erster Linie die Anlagerung

aus Propyljodid 68.95° (760) und von Friedel und Gorgeu, C. r. **127**, 592 [1898] 68.6° für solches aus Mannit und aus Propyljodid. Dale, A. **132**, 246 [1864], fand an Hexan aus Korksäure 69.5° (758 mm). Die oben aufgenommenen Zahlen bilden die Grenzen, in denen sich fast alle Literaturangaben bewegen. Die ältere Literatur s. Young, Soc. **67**, 1073 [1895].

⁷⁾ Tafel und Jürgens, B. **42**, 2555 [1909].

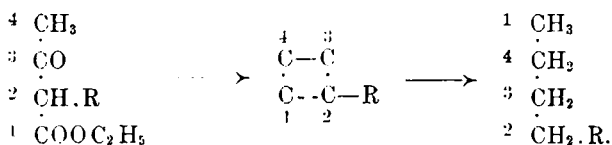
⁸⁾ Literatur s. B. **42**, 2549 Anm. 3 und 2555 Anm. 2 [1909]. Das Präparat von Just war aus einem Rohprodukt mit großem Siedebereich herausdestilliert. Angaben über Ausbeute und Barometerstand fehlen.

⁹⁾ Clarke benutzt (l. c.) den Sdp. 98.3—98.5°, welchen Young, Soc. **73**, 906 [1898] an Heptan aus Petroleum fand. Dale gibt für Heptan aus Azelainsäure, A. **132**, 247 [1864], 98—99° an, Thorpe, Soc. **37**, 73 [1880], für solches aus Pinus sabiniana 98.4° (korr.). W.-Schepß (Privatmitteilung) fand neuestens am Produkt der elektrolytischen Reduktion des Önanthols 98.3° (754).

¹⁰⁾ Clarke, Am. Soc. **31**, 558 [1909].

¹¹⁾ Clarke (ibid. **33**, 520 [1911]), hat 124.7° (760) bestimmt, gibt aber über die Provenienz des Präparats nichts an. Riche (A. **117**, 265) erhielt aus Sebacinsäure (»Fettsäure«) ein Octan vom Sdp. 126°. Schorlemmer (A. **147**, 227 [1868]) erklärte das Richesche Präparat für unrein und fand für Octan aus Sebacinsäure ebenso wie für solches aus Butyljodid (A. **161**, 281) 123—125°. Thorpe (l. c. 217) benutzte ein von Schorlemmer aus Methyl-hexyl-carbinol dargestelltes Präparat und fand daran 125.5°. Young hat mit Kahlbaumschem Octan aus Octyljodid gearbeitet und fand 125.8°.

der Methylgruppe an das Kohlenstoffatom 4 ins Auge zu fassen, weil zu ihrer Erklärung die intermediäre Bildung eines Tetramethylen-Rings in Anspruch genommen werden kann, der nachher zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 wieder gesprengt wird.



In der Tabelle II (S. 441) sind die übrigen, bisher reduzierten, substituierten Acetessigester (mit Ausnahme des Methyl-benzyl-acetessigesters) zusammengestellt. Die erste Spalte enthält unter der Bezeichnung des in den Acetessigester eingetretenen Substituenten die am entsprechenden Reduktionsprodukt beobachtete Siedetemperatur. Die zweite Spalte gibt die Formeln der nach der heute angenommenen Konstitution der Ester zu erwartenden Kohlenwasserstoffe, die dritte (A) die Formeln der Kohlenwasserstoffe, welche sich nach der soeben besprochenen Umlagerungshypothese ergeben. (Bezüglich B siehe unten.) Unter den Formeln stehen die zugehörigen Siedetemperaturen.

Für die Frage, ob die Reduktion normal oder abnorm verläuft, bietet die Tabelle auf S. 441 das Material.

Beim Isobutyl-acetessigester ist der abnorme Verlauf außer Zweifel. Auch beim *sek.* Butyl-acetessigester spricht der beobachtete Siedepunkt für einen solchen, aber die Differenz ist hier klein, so daß sie für sich allein kaum beweisend wäre. Bei den anderen Estern sind die Siedepunkte der erwarteten Kohlenwasserstoffe nicht bekannt und beim Isopropyl-, ebenso wie bei dem in der Tabelle fehlenden Methyl-benzyl-acetessigester¹⁾ läßt sich Sicheres über sie nicht vorhersagen. Dagegen kann für die dem Methylpropyl-, Methyl-isopropyl und Diäthyl-acetessigester entsprechenden tertiären Octane nach der von Clarke²⁾ neuerdings aus seinen Versuchen für andere Octane zusammengestellten Tabelle und aus der Analogie mit dem tertiären Pentan und Hexan mit großer Sicherheit geschlossen werden, daß ihre Siedepunkte wesentlich tiefer liegen müssen, als wir sie beobachtet haben. Auch beim Benzyl-acetessigester ist auszusagen, daß der Siedepunkt des zu erwartenden *sek.* Amyl-benzols wesentlich unter dem des *n*-Amyl-benzols, also unter 200°, liegen werde.

¹⁾ Den Sdp.₇₅₃ des Reduktionsprodukts fanden Tafel und Jürgens zu 214.5°. Nach der Hypothese A ist dasselbe 1-Phenyl-2-methyl-pentan.

²⁾ Am. Soc. 33, 520 [1911].

Tabelle II.

	Erwartet	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CO	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH·CO ₂ R	CH·CH ₃	CH ₂	CH ₂
CH·CH ₃	CH·CH ₃	CH ₂	CH·CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH·CH ₂	CH ₂
Isopropyl- 91—92.6° (747) ¹⁾	?	CH ₃ 89.1—89.6° (748) ²⁾	CH ₃ 91° ³⁾
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CO	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH·CO ₂ R	CH·CH ₃	CH ₂	CH ₂
CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH·CH ₃	CH·CH ₃	CH ₂	CH·CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH·CH ₃	CH ₂
Isobutyl- 117.5—118° (760) ¹⁾	110° (763) ⁴⁾	CH ₃ 116° (761) ⁵⁾	CH ₃ 117.6° (760) ⁶⁾
sek. Butyl- 117.8—118.2 (746) ¹⁾	^{3.4} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ 116.5° (761) ⁷⁾	³ C ₇ H ₁₅ ·CH ₃ 117.6° (760) ⁶⁾	⁴ C ₇ H ₁₅ ·CH ₃ 118° (760) ⁸⁾ und ³ C ₆ H ₁₃ ·C ₂ H ₅ (?)
Methyl-propyl- 116—118° (752) ¹⁾	^{3.3} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ ?	⁴ C ₇ H ₁₅ ·CH ₃ 118° (760) ⁶⁾	³ C ₇ H ₁₅ ·CH ₃ 117.6° (760) ⁶⁾ und ³ C ₆ H ₁₃ ·C ₂ H ₅ (?)
Methyl-isopropyl- 110—118° (756) ¹⁾	^{2.3.3} C ₅ H ₉ (CH ₃) ₃ ?	^{2.3} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₂ 113.9° (758) ⁹⁾	^{3.4} C ₆ H ₁₂ (CH ₃) ₃ 116.5° (761) ⁷⁾ und ² C ₅ H ₁₀ (CH ₃)C ₂ H ₅ (?)
Diäthyl- 118 - 119° (750) ¹⁰⁾	³ C ₅ H ₁₀ (CH ₃)C ₂ H ₅ ?	³ C ₆ H ₁₃ ·C ₂ H ₅ ?	³ C ₆ H ₁₃ ·C ₂ H ₅ ?
Benzyl- 203—204° (750) ¹⁰⁾	¹ C ₄ H ₈ (C ₆ H ₅)CH ₃ ?	¹ C ₅ H ₁₁ ·C ₆ H ₅ 200.5—201.5° (743) ¹¹⁾	¹ C ₄ H ₉ ·C ₆ H ₄ ·CH ₃ ¹²⁾

¹⁾ S. experimenteller Teil.

²⁾ Vgl. Tafel, B. 42, 3147 [1909]. Clarke, Am. Soc. 33, 520 [1911], nimmt als Mittel 90.3° an, ohne anzugeben, auf was für Bestimmungen er sich stützt.

³⁾ Vgl. Tabelle I, Anm. 5.

⁴⁾ Clarke, Am. Soc. 30, 1144 [1908].

⁵⁾ ibid. 31, 107 [1909].

⁶⁾ ibid. S. 558.

⁷⁾ Norris und Green, Am. 26, 313 [1901].

⁸⁾ Clarke, Am. 39, 87 [1908]. ⁹⁾ Clarke, Am. Soc. 33, 520 [1911].

¹⁰⁾ Tafel und Jürgens, B. 42, 2556 [1909].

¹¹⁾ Schramm, A. 218, 388 [1883]. Aus Butylbromid und Benzylbromid mit Natrium. Das erstere war von Freund aus Gärungsbutylalkohol (Me-

Im ganzen beweist also auch die Tabelle II einen abnormen Verlauf der Acetessigester-Reduktion. Während aber für *sek.* Butyl-, Methyl-propyl- und Methyl-isopropyl-acetessigester unsere Siedepunktsbefunde, abgesehen von dem außergewöhnlich großen Siedebereich des Reduktionsprodukts des letzteren, wohl mit den Forderungen der oben erörterten Umlagerungshypothese A in Einklang zu bringen sind, zeigen sich beim Isopropyl-acetessigester und beim Isobutyl-derivat, ferner beim Benzyl-acetessigester zwar kleine, aber nicht ohne weiteres zu vernachlässigende Differenzen.

Beim Benzyl-acetessigester ist es leicht möglich, daß die Differenz von einer etwas zu tiefen Angabe für das *n*-Amyl-benzol herrührt¹⁾.

Das Isooctan (2-Methyl-heptan) dagegen ist von Clarke auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt worden. Der Siedepunkt der beiden Produkte wurde übereinstimmend zu 116° (korr.) gefunden. Wir haben schon am Rohprodukt unserer Isobutyl-acetessigester-Reduktionen immer wieder beobachtet, daß die Temperatur 116° bereits überschritten war, wenn bei der Destillation der erste Tropfen fiel²⁾.

lasse) dargestellt. Der Siedepunkt wird ausdrücklich als »nicht korrigiert« bezeichnet.

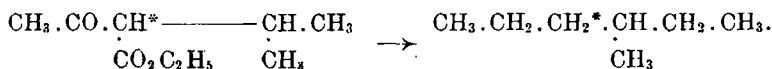
¹²⁾ Der Siedepunkt des *p*-Butyltoluols wird von Beilstein, III. Aufl., II, 34 nach Kelbe und Baur, B. 16, 2562 [1883] zu 176–178° angegeben. Die letzteren sagen aber ausdrücklich, daß die Konstitution der Butylgruppe ihres Kohlenwasserstoffs nicht bestimmt sei. In der Tat kann kaum *n*-Butyltoluol vorgelegen haben, denn nach Analogie mit dem Siedepunkt von *p*-Äthyltoluol (161–162°) und *p*-Propyltoluol (183–184) einerseits und Propylbenzol (157–158.5°) und Butylbenzol (180°) andererseits, wird das *p*-Butyltoluol einige Grade höher finden, als das *n*-Amylbenzol.

¹⁾ Vergl. die Anmerkung 11 zur Tabelle II, ferner Hahl, Dissertation, Würzburg 1907, und die Anmerkung B. 42, 2556 [1909]. Dort ist irrtümlich die Publikation Tafel-Hahl statt der Dissertation Hahl zitiert.

²⁾ Unsere Siedepunkte sind mit dünnen, sehr kleinkugelligen Thermometern von Siebert & Kühn bestimmt, deren Faden ganz im Dampf war. Die Destillierkölbchen waren aus dünnem Glas so geformt, daß die Thermometerkugel von einem doppelten Dampfmantel umgeben war. Unsere Siedangaben beziehen sich auf den ganzen Siedebereich des Präparats, wobei als tiefster Punkt die Temperatur abgelesen wurde, wenn vom Ansatzrohr des Fraktionskölbchens der erste Tropfen abfiel, und als höchster die Höchsttemperatur, welche das Thermometer überhaupt erreichte. Danach dürfte der tiefste Punkt sicher tiefer, der höchste höher sein, als dem Präparat eigentlich entsprach. Clarke hat seine reinen Kohlenwasserstoffe aus einem Rohprodukt von ziemlich großem Siedebereich herausfraktioniert, hat aber freilich zumeist größere Mengen als wir zur Verfügung gehabt.

Weit besser, als mit der Clarkeschen Angabe für Isooctan, stimmt unser Siedebefund mit dem von Clarke am 3-Methyl-heptan beobachteten Siedepunkt (s. Tabelle II unter B) überein¹⁾ und ähuliches ergibt sich für den von uns neuerdings reduzierten Isopropyl-acetessigester. Das Isoheptan habe ich vor kurzer Zeit selbst durch elektrolytische Reduktion von Isoamyl-methylketon dargestellt.

Um die Bildung von 3-Methyl-Derivaten aus Isopropyl- und Isobutyl-acetessigester zu erklären, mußte man annehmen, daß der Carboxyl-Kohlenstoff der Alkyl-acetessigester sich bei der Reduktion vom α -Kohlenstoffatom (*) löst und an ein Endkohlenstoffatom des Alkyls anlagert, z. B.:



Diese Annahme (B der Tabelle II) würde für die Acetessigester mit normalen Alkylen, sowie für den Diäthyl-acetessigester zu den gleichen Produkten führen, wie die erstgenannte Hypothese. Für den sek. Butyl-, Methyl-propyl- und Methyl-isopropyl-acetessigester ließe sie je 2 Produkte erwarten, von denen je nur eines bisher bekannt ist. Übrigens dürften die Siedepunkte der noch unbekannten denen der bekannten, wenigstens bei den ersten beiden Estern sehr nahe liegen. Die Tabelle zeigt, daß unsere Befunde an allen 3 Estern sich ebensogut mit der Annahme B wie mit A in Einklang bringen lassen, und vielleicht könnte mit B der auffallend große Siedebereich des Reduktionsprodukts aus Methyl-isopropyl-acetessigester eine Erklärung finden. Für die aromatischen Ester würde ein solcher Verlauf vermutlich zum Eintritt einer Methylgruppe in den Benzolkern führen. Beim Benzyl-acetessigester sind die vorliegenden Zahlen damit im Einklang²⁾.

Trotzdem also die Hypothese B sich den zurzeit vorliegenden Siedebefunden im ganzen besser anschmiegt, als die Annahme A,

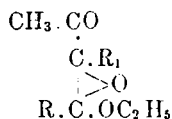
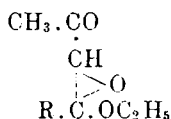
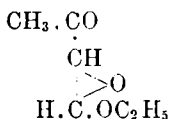
¹⁾ Dagegen stimmt das von Tafel und Jürgens bestimmte spezifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs aus Isobutyl-acetessigester $d_4^{18} = 0.698$ oder $d_{15}^{18} = 0.700$ besser mit der Clarkeschen Angabe für Isooctan ($d_{15}^{15} = 0.7035$) als für 3-Methyl-heptan ($d_{15}^{15} = 0.716$) überein. Es sei hier eingeschaltet, daß die von Tafel und Jürgens an den Reduktionsprodukten von Propyl-, Butyl- und Benzyl-acetessigester bestimmten Dichten im Einklang mit den Literaturangaben für *n*-Heptan, *n*-Octan und *n*-Amyl-benzol stehen.

²⁾ Vergl. Anm. 12 zur Tabelle II. Aus Methyl-benzyl-acetessigester wäre neben 1-Tolyl-2-methyl-butan 1-Phenyl-2-äthyl-butan zu erwarten.

möchte ich sie aus zweierlei Gründen nur mit allem Vorbehalt aufstellen. Einmal kann ich mir von dem Mechanismus einer solchen Umlagerung nur dann ein Bild machen, wenn sie als Bestandteil einer völligen Zersplitterung des Moleküls aufträte, welche durch unsere Befunde ausgeschlossen ist. Zum anderen sind kleine Siedepunktdifferenzen an Präparaten verschiedener Abstammung in Anbetracht der großen Schwierigkeit, vollkommen einheitliche Acetessigester und Ketone darzustellen, nicht ganz ausgeschlossen, und endlich scheint mir trotz der von Clarke hervorgehobenen Übereinstimmung des Verhaltens zweier auf verschiedenen Wegen hergestellter Präparate der Siedepunkt seines Isooctans doch nicht außer allem Zweifel zu stehen, weil aus Clarkes Angaben nicht klar hervorgeht, wieviel von seiner Ausbeute an rohem Kohlenwasserstoff jedesmal den auf $1/10^0$ angegebenen Siedepunkt zeigte¹⁾.

Die beiden, bisher besprochenen, von der üblichen Formel des Acetessigesters ausgehenden Hypothesen lassen keinen Grund erkennen, warum die erwarteten Kohlenwasserstoffe nicht wenigstens nebenher entstehen.

Größere innere Wahrscheinlichkeit hat daher eine dritte mögliche Hypothese, nach welcher die substituierten Acetessigester nicht die bisher angenommene Konstitution haben, sondern das Alkyl von vornherein in Bindung mit dem Carboxyl-Kohlenstoffatom enthalten. Es kann sich dabei, wenn man an ungeteilten Valenzen festhält, nur um die Abkömmlinge einer anhydridartigen Form des Acetessigesters folgender Art:



handeln.

Diese Form kann sich im Acetessigester selbst in einem leicht beweglichen Gleichgewicht mit den bisher angenommenen Formen befinden, und es steht der Annahme meines Erachtens nichts Aus-

¹⁾ Bei dem mit dankenswerter Unterstützung von Hrn. Wilhelm Schepß unternommenen Versuch, das 2.4-Dimethyl-hexan nach Clarke aus Methyl-isobutyl-keton darzustellen, haben wir beobachtet, daß die Grignard-sche Reaktion sowohl, als die Reduktion des Jodids zu recht wenig einheitlichen Rohprodukten führt, aus denen nur durch fortgesetztes Fraktionieren einigermaßen einheitlich siedende Stoffe gewonnen werden können. Unser Roh-Kohlenwasserstoff hatte ungefähr den von Clarke angegebenen Siedebereich (108—114°), enthielt aber viel ungesättigten Kohlenwasserstoff. Für eine erfolgreiche Fraktionierung war seine Menge zu gering.

schließendes im Wege, daß bei der Alkylierung allein oder fast allein die der Anhydridform entsprechenden Substitutionsprodukte entstehen. Die Dialkyl-acetessigester mit verschiedenen Alkylen müssen dann allerdings in zwei Isomeren auftreten, je nach der Reihenfolge des Eintritts der Alkyle; aber wahrscheinlich unterscheiden sich diese Isomeren in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig. Der Verseifung sind solche Formen vermutlich nicht direkt, sondern nur über die Carboxäthyl-Formen zugänglich. Das führt zu der Konsequenz, daß bei den bekannten Acetessigestern-Spaltungen und einer Reihe anderer Reaktionen jene Isomerie verschwindet und die der Carboxäthyl-Form entsprechenden Produkte entstehen.

Nach dieser Hypothese¹⁾ sind aus allen monosubstituierten Acetessigestern und aus Diäthyl-acetessigester die gleichen Kohlenwasserstoffe zu erwarten²⁾, wie nach der Annahme A. Für Methyl-propyl-acetessigester (aus Methyl-acetessigester) dagegen 3-Äthylhexan, für Methyl-isopropyl-acetessigester (aus Methyl-acetessigester) 2-Methyl-3-äthyl-pentan und für Methyl-benzyl-acetessigester (aus Benzyl-acetessigester) 1-Phenyl-3-methyl-pentan. Die letztgenannten Kohlenwasserstoffe sind unbekannt, ihre Siedepunkte dürften aber in der beobachteten Höhe liegen.

Die bisubstituierten Acetessigester gestatten eine einfache experimentelle Prüfung der Hypothese insofern, als die letztere andere Produkte fordert, wenn die Substitution der Acetessigester in umgekehrter Reihenfolge geschieht.

Die vorliegenden Befunde verlangen also dringend und nach verschiedenen Richtungen eine Weiterbearbeitung, die aber bei der Subtilität der Arbeit nur dann einen klärenden Erfolg haben kann, wenn sie mit größter Sorgfalt und mit nicht unbedeutenden Hilfsmitteln durchgeführt wird. Ich bedauere tief, daß mir äußere Umstände diese Weiterarbeit zunächst verbieten, hoffe aber, in einiger Zeit wieder Kraft und Arbeitsgelegenheit dafür zu bekommen.

Experimentelles.

(Bearbeitet von Franz Andre.)

Zur Reduktion des Isobutyl-acetessigesters.

Tafel und Jürgens³⁾ haben den von Kahlbaum bezogenen Isobutyl-acetessigester nach einmaliger Fraktionierung im Vakuum

¹⁾ Nebenbei würde die Hypothese eine Erklärung bieten für den auffallend großen Widerstand, welchen die Dialkylacetessigester der Verseifung entgegenzusetzen und welcher beim Dimethyl-Derivat am kleinsten ist.

²⁾ Sie begegnet also zurzeit den gleichen Schwierigkeiten wie die Hypothese A.

³⁾ B. 42, 2555 [1909].

reduziert. Wir haben nachträglich den käuflichen Ester durch die Analyse und die Verseifung zu Isoamyl-methyl-keton¹⁾ auf seine Identität geprüft und diese bestätigt gefunden. Es war aber doch möglich, daß solcher Ester von der richtigen Elementarzusammensetzung neben Acetessigester Diisobutyl-acetessigester enthielt.

Wir haben daher eine größere Menge des destillierten Esters mit Natriumbisulfid ausgeschüttelt²⁾, wobei etwa 6% verloren gingen. Der wieder destillierte Ester wurde nach der von Michael³⁾ angegebenen Methode in ätherischer Lösung mit Natrium ins Natriumsalz verwandelt und dieses durch Wasser als Hydrat gefällt. Das mit Äther gewaschene Hydrat wurde mit Salzsäure zersetzt, der abgeschiedene Ester mit Kaliumcarbonat getrocknet und wieder im Vakuum destilliert. Sdp.₁₄ 102.4—104°. Der Verlust an Ester betrug etwa die Hälfte.

Die Reduktion wurde mit je 15 g käuflichem (frisch fraktioniertem) und mit gereinigtem Ester mehrmals unter gleichen Bedingungen wie früher, zum Teil aber unter Ersatz der Blei-Kathode durch eine gleichgeformte Cadmium-Kathode (s. unten) wiederholt und die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs bestimmt, nachdem derselbe sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet worden war⁴⁾. Ein wesentlicher Unterschied im Siedeverhalten des Produkts wurde nicht beobachtet, ob es aus käuflichem oder gereinigtem Ester, ob an Blei oder Cadmium dargestellt war. In allen 6 Fällen fiel bei der Destillation (754 mm Druck) der erste Tropfen bei 116.5° oder 116.8° und stieg das Thermometer nicht über 117.8° oder 118.3°. (Tafel und Jürgens, Sdp.₇₅₁ 117—118°.) Es mußte ferner daran gedacht werden, daß die komplizierteren Acetessigester unter den Reaktionsbedingungen der Elektrolyse eine Umlagerung erleiden.

Wir haben daher 25 g Isobutyl-acetessigester vom Sdp.₁₃ 100.8—102° mit 75 g 30-proz. Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol auf 250 ccm verdünnt, dann 1½ Stunden auf 60° gehalten, wobei keine Gasentwicklung (Verseifung) eintrat. Der durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern, Waschen der Ätherlösung mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers wiedergewonnene Ester wog 20.5 g und siedete unter 13 mm Druck fast vollständig zwischen 101° und 102.5°. Der Siedepunkt war also innerhalb der Fehlergrenzen gleich geblieben.

Endlich war die Möglichkeit gegeben, daß bei der Reduktion der Acetessigester analog der Pinakonbildung aus Ketonen, bimolekulare Kohlen-

¹⁾ Das gewonnene Keton lieferte (B. 42, 3146 [1909]) bei der elektrolitischen Reduktion ein Heptan, dessen Siedepunkt mit dem von Purdie für reines Isoheptan angegebenen übereinstimmt.

²⁾ vergl. Elion, R. 3, 345 [1884].

³⁾ B. 38, 2094 [1905].

⁴⁾ Bezüglich der Art der Destillation vergl. oben S. 442, Anm. 2.

wasserstoffe, aus Isobutylacetessigester also 2.4.5.6.7.9-Hexamethyl-dekan, entstehen. Der Siedepunkt dieses Hexadekans wird aber, nach dem des normalen und des 7.8-Dimethyl-tetradekans zu schließen, etwa bei 250°, also ca 130° höher liegen als der des 2.4-Dimethyl-hexans, und es erscheint ausgeschlossen, daß durch Verunreinigung des letzteren mit dem bimolekularen Produkt die Abweichung unserer Siedebestimmungen von denen Clarkes hervorgerufen wird. Ein solches Gemisch müßte etwa beim Siedepunkt des monomolekularen Produkts zu sieden beginnen und einen ungleich größeren Siedebereich haben, als wir ihn beobachteten.

Verwendung von Cadmium-Kathoden.

Wie erwähnt, haben wir einen Teil der neueren Reduktionsversuche statt an einer Blei- an einer Cadmium-Kathode ausgeführt. Es geschah dies, weil nach den Versuchen mit Ketonen¹⁾ damit eine bessere Ausbeute zu erwarten war, und tatsächlich haben wir bei unseren neuen Versuchen an Cadmium stets mehr (50—60%) der theoretisch möglichen Menge Kohlenwasserstoff bekommen als an Blei, aber merkwürdigerweise haben wir neuerdings an letzterem nie mehr die von Tafel und Jürgens beobachtete Ausbeute von 60%, sondern in einer großen Zahl von Versuchen übereinstimmend nur 40—45% erhalten. Aber auch sonst zeigte die Reduktion an Blei neuerdings ein verändertes Bild, insofern früher zu Beginn stets eine auffallend hohe Klemmenspannung und Wärmeentwicklung von der Kathode beobachtet worden war und nach der Operation die Kathode ein poliertes Aussehen zeigte, während beide Erscheinungen neuerdings ausblieben. Es muß der Unterschied wohl auf eine Veränderung der Bleikathode zurückzuführen sein, aber auch ihre Erneuerung brachte jene Erscheinungen nicht mehr zurück, so daß wir nicht angeben können, worauf der Unterschied beruht. Da jene Wärmeentwicklung sehr unbequem ist und an Cadmium-Kathoden ohne sie recht gleichmäßig ungefähr die gleichen Ausbeuten erhalten werden, wie an Blei mit ihr, so werden allgemein Cadmium-Kathoden²⁾ zur Reduktion der Acetessigester vorzuziehen sein.

Verhalten des Reduktionsprodukts gegen Schwefelsäure.

Früher wurde der rohe Kohlenwasserstoff mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, um ihn von etwa beigemengtem Olefin zu befreien. Wir haben versucht, mit einer 99.6-prozentigen Schwefelsäure einen rascheren Erfolg zu erzielen und haben 15 ccm des Kohlenwasserstoffs einmal mit 15 ccm, dann 4-mal mit 7 ccm der

¹⁾ Vergl. B. 42, 3146 [1909]; Z. El. Ch. 17, 972 [1911].

²⁾ Cadmium-Apparate lassen sich durch Gießen und Bearbeiten auf der Drehbank leicht herstellen. Wir haben bisher an Cadmium ohne weiteres die für Blei ausprobierten Bedingungen der Reduktion angewendet. Es ist daher wahrscheinlich, daß durch geeignete Abänderung derselben an Cadmium die Ausbeute an Kohlenwasserstoff noch erhöht werden kann.

Schwefelsäure je 2 Stunden auf der Schüttelmaschine in einem graduerten Zylinder bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dabei verschwanden jedesmal 0.4—0.5 ccm Kohlenwasserstoff. Die Schwefelsäure färbte sich jedesmal gelb und roch nach schwefliger Säure. Das Octan enthielt also offenbar keine nennenswerten Mengen Olefin, ist aber gegen die hochprozentige Säure nicht ganz beständig. Der Siedebereich des Präparats zeigte sich nach dem Waschen mit Natronlauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat gegenüber dem nicht mit Schwefelsäure behandelten Produkt verbreitert auf (754 mm) 116.7—119.7°. Die ersten Teile des Destillats waren etwas trübe. Es wurde am Rückflußkühler 2 Stunden über reinem Natrium gekocht und wieder destilliert. Es destillierten von 117.1—117.5° 1.5 g, bis 117.8° 3.2 g, bis 118.3° 1.3 g, bis 118.9° 1 g. Es sind also durch die Behandlung mit Schwefelsäure nicht unbeträchtliche Mengen höher siedender Kohlenwasserstoffe¹⁾ entstanden. Ganz analoge Beobachtungen machten wir mit einer weiteren Probe von 9 ccm Kohlenwasserstoff, und als wir unseren ganzen Vorrat an mit hochprozentiger Schwefelsäure behandeltem Octan nach 5 Monate langem Stehen in verschlossener Glasflasche erneut (im gleichen Apparat, mit dem gleichen Thermometer) destillierten, zeigte sich der Siedebereich noch mehr verbreitert auf 116.8—121.3° (746 mm). Es scheint also der Kohlenwasserstoff auch für sich, vielleicht unter der katalytischen Wirkung minimaler, aus der Schwefelsäure stammender Verunreinigungen eine langsame Veränderung unter Bildung höher siedender Produkte zu erleiden. Jedenfalls sind bisher die am Rohprodukt der Reduktion des Isobutyl-acetessigesters nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser²⁾ und Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Natrium bestimmten Siedetemperaturen die zuverlässigsten. Nach ihnen dürfte das Octan aus Isobutyl-acetessigester in reinem Zustande unter Normaldruck zwischen 117.5—118° sieden. Eine genauere Angabe ist ohne weitere Untersuchung des chemischen Verhaltens des Kohlenwasserstoffs nicht wohl möglich.

Nach den im allgemeinen Teil gegebenen Erwägungen liegt in demselben das 2-Methyl-heptan oder vielleicht das 3-Methyl-heptan vor.

Octan aus sek. Butyl-acetessigester.

Den zur Gewinnung des sek. Butyl-acetessigesters nötigen Butylalkohol haben wir aus Methyl-äthyl-keton durch elektrolytische Reduktion

¹⁾ Diese höher siedenden Fraktionen haben im Gegensatz zum reinen Präparat Petroleumgeruch.

²⁾ Der Kohlenwasserstoff sammelt sich bei dem l. c. geschilderten Reduktionsverfahren in der Vorlage nur mit etwas Alkohol verunreinigt an.

gewonnen unter Verwendung von Bleikathoden und einer wäßrigen Natriumacetatlösung als Lösungsmittel¹⁾. Als Anodenflüssigkeit diente gesättigte Natriumsulfat-Lösung, die Kathodenflüssigkeit bestand aus 50 g frisch destilliertem Keton (Kahlbaum) und 40 g Natriumacetat in Wasser zu 500 ccm gelöst. Stromstärke 50 Amp. bei 200 qcm Kathodenfläche, Dauer 2 $\frac{1}{2}$ Stdn., Temperatur 30—35°.

Aus 500 g Keton wurden 305 g wasserhaltiger, zwischen 84—99° siedender Alkohol gewonnen. Die völlige Entwässerung mit Kalk und dann mit Calciumspänen und endlich mit Magnesiumamalgam war sehr verlustreich, es blieben 127 g vom Sdp. 97.5—98.2°. Daraus wurden nach der üblichen Methode 243 g *sek.* Butyljodid, Sdp.₇₁₈ 119—120°, gewonnen. Der Butylacetessigester wurde unter den von René Loquin²⁾ angegebenen Kautelen aus frisch im Vakuum destilliertem Acetessigester (Sdp.₁₅ 74.8—75.5°) bereitet und durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit von Acetessigester befreit, endlich nach Michael über die Natriumverbindung gereinigt³⁾. Die letztere Operation war mit großen Verluten (fast die Hälfte) verbunden, weil sich das Natriumsalz auf den Wasserzusatz schlecht abschied. Sdp._{14.5—15} 102.5—104.1. (Analyse: C 64.5, H 9.61 statt 64.52 und 9.67°)

Die Reduktion des Esters geschah an Bleikathoden bei 65° wie früher beschrieben in Portionen von 15 g. Ausbeute übereinstimmend 3.5 g = 36 % der theoretisch möglichen Menge. Der Kohlenwasserstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge geschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Er ging vollkommen zwischen 117.8° und 118.2° (746 mm) über.

0.1882 g Sbst.: 0.5796 g CO₂, 0.2643 g H₂O. — 0.1091 g Sbst.: 0.3377 g CO₂, 0.1541 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.01, » 15.70.

Nach den Erörterungen im allgemeinen Teil liegt das 3-Methylheptan oder vielleicht ein Gemenge von 4-Methylheptan mit 3-Äthylhexan vor.

Octan aus Methyl-propyl-acetessigsäure-methylester.

Methyl-acetessigsäure-methylester, von Kahlbaum bezogen, wurde mit Natriumbisulfitlösung von etwa vorhandenem, nicht methyliertem Ester befreit und fraktioniert. Die bei 11 mm Druck zwischen 63.8° und 64° übergehende Hauptfraktion wurde in wasserfreier, methylalkoholischer Lösung mit Natrium und Propyljodid vom Sdp. 102—103° (aus Propylalkohol gewonnen) behandelt. Der gewonnene Ester zeigte einen großen Siedebereich. Die bei 11 mm zwischen 79 und 85° siedende Fraktion (ca. 75 % des Rohprodukts) wurden nach Michael⁴⁾ durch Kochen mit dem gleichen Volumen 25 prozentiger Kalilauge

¹⁾ Vergl. Elbs und Brand, Z. El. Ch. 8, 783 [1902].

²⁾ Bl. [3] 31, 757.

³⁾ S. oben beim Isobutyl-acetessigester

⁴⁾ B. 38, 2096 [1905].

von sekundärem Ester befreit. Der Rest siedete bei 11 mm von 80—84°. Analyse (gereinigter Ester): C 62.70, H 9.15 statt 62.79 und 9.3.

Die Reduktion des Methyl-propyl-acetessigesters geschah an Cadmium. 15 g lieferten 4—5 g Kohlenwasserstoff. Er wurde mit 99.6-proz. Schwefelsäure, dann mit Wasser geschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet und siedete¹⁾ zwischen 116.1° und 118.2° (752 mm). Der Geruch war angenehm ligroinartig.

0.1009 g Sbst.: 0.3115 g CO₂, 0.1417 g H₂O. — 0.0973 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.
Gef. » 84.19, 84.14, » 15.60, 15.69.

Vermutlich ist der Kohlenwasserstoff 4-Methyl-heptan. Es kann aber auch 3-Methyl-heptan oder 3-Äthyl-hexan oder endlich ein Gemenge von letzterem mit 4-Methyl-heptan vorliegen.

Octan aus Methyl-isopropyl-acetessigsäure-methylester.

Bereitung und Reinigung des tertiären Esters geschehen, vom käuflichen Methyl-acetessigsäure-methylester ausgehend, wie beim *n*-Propylderivat beschrieben. Das nötige Isopropyljodid wurde aus Glycerin gewonnen; es siedete bei 89.5—90.5°, der gereinigte Ester selbst bei 11.5 mm Druck zwischen 73° und 76°.

Analyse: C 62.65, H 9.22 statt 62.79 und 9.30.

Die Reduktion des Esters, an Cadmium durchgeführt, ergab 45 % der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff. Nach dem Behandeln mit 99.6-proz. Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen zeigte das Produkt den auffallend großen Siedebereich von 110—118° (756 mm). Der Geruch war angenehm ligroinartig.

0.1297 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.1826 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 0.4147 g CO₂, 0.1892 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.
Gef. » 83.98, 84.17, » 15.65, 15.68.

Das Produkt erscheint nach seinem Siedeverhalten als Gemenge. Bezüglich seiner Bestandteile sei auf das in der Einleitung Gesagte verwiesen.

Heptan aus Isopropyl-acetessigesters.

Frisch destillierter Acetessigester (69 g) wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst, mit Natrium behandelt und mit Isopropyljodid (aus Glycerin Sdp.₇₃₇ = 88.5—89.5°) 4 Stunden unter Verschuß auf dem Wasserbade erhitzt. Das rohe Esterprodukt (70 g) wurde zur Entfernung unveränderten Acetessigesters

¹⁾ Eine aus nicht mit Kalilauge behandeltem Ester gewonnene Probe zeigte den Sdp.₇₅₂ = 115—118°.

mit Bisulfitlösung geschüttelt, der Rest (62 g) nach Michael in ätherischer Lösung in Natriumsalz verwandelt und dieses als Hydrat gefällt, wobei aber ölige Teile mit ausfielen. Das mit Äther sorgfältig gewaschene Hydrat lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure nur mehr 30 g Ester vom Sdp.₁₈ = 93–94.5°.

Die Reduktion des Esters an Cadmium ergab ein Produkt, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat zwischen 90.8° und 93.5° (Hauptmenge 91–92°, Druck 753 mm) überging. Nach längerem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Lauge und Trocknen destillierte das Öl zwischen 91° und 92.6° (747 mm).

0.1023 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.1516 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.1619 g H₂O.

C₇H₁₆. Ber. C 84.0, H 16.0.
Gef. » 83.89, 84.11, » 16.09, 15.90.

Der Kohlenwasserstoff ist entweder nicht vollkommen reines 2-Methyl-hexan, oder aber 3-Methyl-hexan.

Normalhexan aus Äthyl-acetessigester.

Der Äthyl-acetessigester wurde unter den von René Locquin¹⁾ angegebenen Kautelen bereitet, mit Bisulfit von Acetessigester befreit und zur Entfernung von Dialkylester, wie oben beim Isobutyl-acetessigester beschrieben, über das Natriumsalz gereinigt, was wieder mit einem Materialverlust von 45 % verbunden war. Der gereinigte Ester siedete unter 14 mm Druck bei 84°.

Analyse: C 60.62, H 8.81 statt 60.76 und 8.86.

Die Reduktion des Esters ergab sowohl an Blei als an Cadmumelektroden ca. 50 % der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat ging das Rohprodukt zwischen 68° und 69.6° (742 mm) über. Nach einstündigem Schütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Lauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat fiel beim Destillieren aus dem Wasserbad der erste Tropfen bei 68.2°, das Thermometer stieg nicht über 69.1° (742 mm).

0.1231 g Sbst.: 0.3777 g CO₂, 0.1774 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.1643 g H₂O.

C₆H₁₄. Ber. C 83.72, H 16.28.
Gef. » 83.69, 83.58, » 16.01, 15.98.

Gegen kalte Kaliumpermanganat-Lösung ist der Kohlenwasserstoff vollkommen beständig. Es schien dies eine Bestätigung seiner

¹⁾ Bl. [3] 31, 757 [1904].

Verschiedenheit vom 3-Methyl-pentan zu sein, das als Reduktionsprodukt erwartet worden war. Zelinsky und Zelikow¹⁾ haben nämlich mitgeteilt, daß das 3-Methyl-pentan, welches sie nach der zuerst von Wislicenus angewendeten Methode aus Methyl-äthyl-acetessigester durch Umwandlung in Methyl-sek.-butyl-keton, Methyl-sek.-butyl-carbinol und in das Jodid und Reduktion des letzteren erhalten hatten, von kalter Permanganat-Lösung rasch und glatt oxidiert werde. Wir können aber diese Angabe nicht bestätigen. Wir haben das 3-Methyl-pentan aus Kahlbaumschem Methyl-äthyl-acetessigester (Fraktion 93—94° bei 20 mm Druck, zur Entfernung von Monoalkylester mit 25-proz. Kalilauge geschüttelt) durch Verseifung zu Methyl-sek.-butyl-keton (Sdp.₇₅₅ = 117—118°) und elektrolytische Reduktion des letzteren dargestellt und schon das Rohprodukt ebenso beständig gegen Permanganat befunden wie das *n*-Hexan. Den Siedebereich des Rohprodukts fanden wir etwas enger als Wislicenus, nämlich 63.5—65.5° statt 62—66°. Während aber Wislicenus und ebenso Zelinsky und Zelikow für das mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte Produkt den Sdp. 62—64° angeben, veränderte unser Präparat seinen Siedebereich durch diese Behandlung nicht. Da aber das Ausgangsmaterial vielleicht etwas Diäthyl-acetessigester enthalten hat, möchten wir auf diese Abweichung keinen besonderen Wert legen. Es kam uns bei unserem Versuch nur darauf an, das Verhalten des Endprodukts gegen Permanganat zu prüfen.

Zum Schluß seien einige Korrekturen zusammengestellt, die sich aus dem Vorstehenden für die Publikation von Tafel und Jürgens²⁾ ergeben:

Die im experimentellen Teil gegebenen Überschriften sollen lauten: *n*-Heptan (statt »3-Methyl-hexan«) aus Propyl-acetessigester, *n*-Octan (statt »3-Methyl-heptan«) aus Butyl-acetessigester, Octan (statt »2,4-Dimethyl-hexan«) aus Isobutyl-acetessigester, 3-Äthyl-hexan (statt »3-Methyl-3-äthyl-pentan«) aus Diäthyl-acetessigester, Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₆ (statt »2-Benzyl-butan«) aus Benzyl-acetessigester, Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₆ (statt »2-Methyl-2-benzyl-butan«) aus Methyl-benzyl-acetessigester.

Bezüglich der Natur der hier nicht näher benannten Kohlenwasserstoffe sei auf die Einleitung verwiesen.

¹⁾ B. 34, 2866 [1901].

²⁾ B. 42, 2548 [1909].