

302. Julian Schramm: Ueber die Einwirkung von Natrium auf das Methyläthylketon.

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den Produkten der Einwirkung von Natrium auf Aceton haben Fittig und Städeler das Mesityloxyd, Pinakon und Phoron nachgewiesen. Die nämliche Einwirkung auf das Methyläthylketon soll voraussichtlich mehr complicirt sein, da schon bei der Bildung des nächsten Analogon des Mesityloxyds aus zwei Molekülen des Methyläthylketons drei isomere Körper entstehen können, je nachdem das zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffmolekül der einen, oder der anderen Methylgruppe, oder auch der Methenylgruppe entzogen wird. Wiewohl ich aus den Einwirkungsprodukten nur wenige Körper isoliren konnte, ohne einen Schluss auf den ganzen Verlauf der Reaction ziehen zu können, will ich über die Resultate der Arbeit berichten.

Zum Zwecke der Darstellung des Methyläthylketons wurde ein Gemisch äquivalenter Mengen reiner Essig- und Propionsäure mit Kalkhydrat neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Die Destillation des vollkommen trocknen Salzgemenges aus kleinen Glasretorten verlief ohne Spur des lästigen Schmelzens und Aufblähens, von dem öfters berichtet wird; man erhielt ein fast wasserfreies Rohprodukt, aus dem nach wiederholtem Fraktioniren neben Aceton und Propion, über 23 pCt. reinen bei 77—80° C. siedenden Methyläthylketons erhalten wurden. Eine Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₈ O
C	66.62	66.66 pCt.
H	11.38	11.11 »

Da die Angaben über den Siedepunkt des Ketons schwanken, habe ich aus einem Theile der Flüssigkeit das chemisch reine Methyläthylketon isolirt, und fand den Siedepunkt 78° C. bei 739.4 mm, das specifische Gewicht 0.8045 bei 19.8° C.

Die Einwirkung von Natrium auf das bei 77—80° C. siedende Methyläthylketon wurde in Benzollösung ausgeführt. Nach dem Abdestilliren des Benzols ging das Rohprodukt zwischen 140 und 310° über, unter Zurücklassung eines tief rothbraun gefärbten, dicken Oeles. Durch wiederholtes Fraktioniren des über Pottasche getrockneten Produktes habe ich aus dem niedrigst siedenden Antheile eine campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 163—165° C. bei 729 mm isolirt. Die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₄ O
C	75.94	76.19 pCt.
H	11.86	11.11 »

Die Flüssigkeit besitzt ein specifisches Gewicht von 0.8547 bei 15.4° C., ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und

in Aether und verbindet sich direkt mit Brom zu einem schweren, dunkel gefärbten, leicht zersetzbaren Oele. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen mit dem nächsten Analogon des Mesityloxyds, welches von Pawlow¹⁾ durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpropionyl und nachherige Zersetzung durch Wasser erhalten wurde.

Der zwischen 200—205° C. übergehende Antheil erstarrte im Kältegemisch zu einer weissen krystallinischen Masse, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und abermalige Destillation gereinigt wurde. Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{18}O_2$
C	65.84	65.75 pCt.
H	12.57	12.32 »

Der Körper scheint identisch zu sein mit dem von Lawrinowicz²⁾ aus Methyläthylketon und Natriumamalgam dargestellten Methyläthylpinakon. Er schmilzt bei 28—29° C. und siedet bei 201—203° C. (Barometerstand 745 mm): Geschmolzen bleibt er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst nach dem Abkühlen. Er riecht deutlich nach Campher, löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Zwischen 248—253° C. ging eine ölartige, campherartig riechende Flüssigkeit über, welche auch im Kältegemisch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Analysen, welche nach wiederholten Destillationen vorgenommen wurden, ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C	80.05	79.77	80.48 pCt.
H	12.13	12.13	12.08 »

Offenbar würde in dem genannten Antheile des Produktes eine dem Acetonphoron analoge Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ zu suchen sein, für welche die Theorie 80.00 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff fordert; wegen geringer Mengen des Materials konnte der Körper nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden.

Die Einwirkung von Natrium auf das Methyläthylketon verläuft also im Wesentlichen analog der Einwirkung auf Aceton. Durch Wasserentziehung entsteht eine dem Mesityloxyd analoge Verbindung nach der Gleichung: $2C_4H_8O - H_2O = C_8H_{14}O$, wahrscheinlich auch ein Analogon des Phorons durch Austritt zweier Wassermoleküle aus drei Molekülen des Ketons: $3C_4H_8O - 2H_2O = C_{12}H_{20}O$, während der nascirende Wasserstoff einen Theil des Methyläthylketons in das entsprechende Pinakon verwandelt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 138.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 124.