

303. Julian Schramm: Ueber das Propion und Propiopinakon.

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

Ueber das Verhalten des Propions mit Alkalibisulfiten findet man in der chemischen Litteratur entgegengesetzte Angaben. Nach Popow¹⁾ verbindet es sich mit Natriumbisulfit nach längerem Schütteln des Gemisches und besonders beim Abkühlen zu nadelförmigen oft zolllangen Krystallen, die sich schon beim Auflösen in Wasser theilweise zersetzen. Wagner und Saytzev²⁾ geben an, dass es sich schwer und erst nach sorgfältiger Reinigung mit Natriumbisulfit verbindet; weil sie die Verbindung eine Lösung von Propion in Natriumbisulfit nennen, so hatten sie wahrscheinlich eine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssige Verbindung unter den Händen. Nach Schmidt³⁾ verbindet sich das Propion gar nicht mit Natriumbisulfit. Weil nun Grimm⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen hat, dass sich nur diejenigen Ketone mit den Alkalibisulfiten verbinden, welche eine Methylgruppe enthalten ist man geneigt, die Angaben über die Verbindung des Diäthylketons mit Natriumbisulfit für irrthümlich anzunehmen, indem es mit dem isomeren Methylpropylketon verwechselt wurde.

Da ich aus den Produkten der trockenen Destillation des essig- und propionsauren Calciums (diese Berichte) eine genügende Menge Propions isolirt habe, habe ich sein Verhalten zu Natriumbisulfit untersucht und lasse die Resultate folgen:

40 ccm des bei 98—103° C. siedenden Propions wurden mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Anfangs schichteten sich beide Flüssigkeiten über einander, ohne sich zu verbinden, nach anhaltendem Schütteln stieg aber die Temperatur des Gemisches von 15° auf 33° C., was unzweifelhaft das Eintreten der Reaktion andeutete. Als nun das Produkt abgekühlt wurde, indem man es von Zeit zu Zeit wiederholt schüttelte, erstarrte es langsam, aber vollständig zu nadelförmigen, sternartig gruppirten Krystallen, welche an einem kühlen Orte zwischen Filtrirpapier getrocknet wurden. Die Verbindung ist sehr leicht in Wasser löslich, ebenso in Alkohol und in Aether, an der Luft zersetzt sie sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem der Ketongeruch und der Geruch nach schwefliger Säure deutlich auftraten. Kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet ergab sie bei der Analyse:

1) Ann. Chem. Pharm. 161, 286.

2) Ann. Chem. Pharm. 179, 322.

3) Diese Berichte V, 598.

4) Ann. Chem. Pharm. 157, 251.

	Gefunden	Ber. f. $C_5H_{10}O + NaHSO_3$
Na	12.77	12.10 pCt.

Nach längerem Stehen an der Luft tritt völlige Zersetzung ein; so fand man z. B. nach 14tägigem Stehen über Schwefelsäure in dem zurückgebliebenen weissen Pulver 28.45 pCt. Natrium.

Weil bei der trockenen Destillation fettsaurer Salze ausser den theoretisch möglichen, noch andere homologe Ketone entstehen können, wie es aus den Arbeiten Friedel's, Limpricht's, Fittig's, Grimm's u. s. w. folgt, habe ich das zu den obigen Versuchen dienende Propion einer näheren Prüfung unterzogen, um es nicht mit dem Methylpropylketon zu verwechseln. Da bei der Oxydation beider Ketone Essig- und Propionsäure entsteht, und auch die Siedepunkte der entsprechenden sekundären Alkohole nur um 2° C. verschieden sind, konnte die Verschiedenheit des Diäthylketons vom Methylpropylketon nur durch Darstellung des Pinakons bewiesen werden.

Die ganze Menge des dazu verwendeten Propions wurden aus seiner Verbindung mit Natriumbisulfit mittelst kohlsauren Kalis ausgeschieden, nach Friedel's Vorschrift für die Darstellung des Acetopinakons mit einer wässerigen Lösung kohlsauren Kalis geschichtet und mit Natrium behandelt. Nach dem Abdestilliren des Diäthylcarbinols stieg das Thermometer plötzlich, und aus dem zwischen 200—220° C. übergewandenen Antheile des Rohproduktes schieden sich nach dem Abkühlen stäbchenartige, der Länge nach gefurchte Krystalle ab, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier gereinigt wurden. Zwei Analysen derselben ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{22}O$
	I.	II.	
C	68.75	68.65	68.96 pCt.
H	12.89	12.97	12.64 «

Weil das von Friedel erhaltene Methylpropylpinakon¹⁾ flüssig ist, so ist der dargestellte Körper das Propiopinakon. Es schmilzt bei 27—28° C., bleibt hernach flüssig und erstarrt erst nach einiger Zeit beim Abkühlen. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether; nach Verdunsten der genannten Lösungsmittel scheidet es sich als Oel aus, welches ebenfalls erst beim Abkühlen nach einiger Zeit erstarrt.

Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass sich das Propion mit Natriumbisulfit verbindet, wiewohl schwieriger als Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten. Die genannte Eigenschaft ist also beim ersten Gliede der Ketone, welche keine Methylgruppe enthalten, wohl geschwächt, aber nicht aufgehoben.

Lemberg, Laboratorium des Prof. Radziszewski.