

440. C. Mannich: Ueberführung des Nonylmethylketons in das isomere Octyläthylketon.

[Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

In der vorstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dass durch Wasserabspaltung mittels 60-procentiger Schwefelsäure aus dem Nonylmethylcarbinol ein Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{11}H_{22}$ entsteht. Durch Addition von Brom und nachfolgende Bromwasserstoffentziehung mittels Kalihydrat wurde ein Oel der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}$ erhalten, in welchem sich etwa 5 pCt. eines Kohlenwasserstoffs der Constitution $CH:C_9H_{19}$ nachweisen liessen. Ein sicherer Schluss auf die Constitution des mit alkoholischer Silbernitratlösung nicht reagirenden Theiles des Kohlenwasserstoffes ist auch bei Berücksichtigung der über ähnliche Fälle vorliegenden Literaturangaben nicht möglich. Zur Ermittlung der Constitution wurden daher 10 g mit kalter 4-procentiger Permanganatlösung oxydirt. Die Einwirkung verlief ziemlich langsam, sodass mehrere Tage vergingen, bis die berechnete Menge MnO_4K verbraucht war. Das Filtrat wurde dann eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Fettsäure von der wässrigen Lösung, die zum Nachweis der Essigsäure benutzt wurde, getrennt. Die ausgeschiedene Fettsäure wurde in das Amid übergeführt, das sich durch den Schmelzpunkt von 98—99° und nachstehende Analyse als Pelargonsäureamid erwies.

0.1472 g Sbst.: 0.3713 g CO_2 , 0.1598 g H_2O .

$C_9H_{19}NO$. Ber. C 68.69, H 12.21.

Gef. » 68.79, » 12.20.

Die von der ausgeschiedenen Pelargonsäure getrennte wässrige Lösung wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat wurde mit Natronlauge versetzt und auf ein kleines Volum eingedampft. Nach genauer Neutralisation mit Salpetersäure wurde mit Silbernitrat gefällt; eine erste kleine Fraction wurde verworfen, da diese durch Chloride und pelargonsaures Silber hätte verunreinigt sein können. Die nächste Fraction wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt; das erhaltene Salz zeigte das charakteristische Aussehen des Silberacetates und gab bei einer Silberbestimmung folgende Zahlen:

0.1281 g Sbst.: 0.0826 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.64. Gef. Ag 64.48.

Durch das Resultat dieser Oxydation erweist sich der untersuchte Kohlenwasserstoff als 2-Undekin $CH_3.C:C_9H_{17}$; ein Undekadien, es sei constituirt, wie es wolle, hätte niemals diese beiden Säuren nebeneinander liefern können.

Das 2-Undekin bildet eine farblose, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es siedet zwischen 199 und 201°, oder unter 10.5 mm bei 81.5°.

0.0924 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.1095 g H₂O. — 0.1383 g Sbst. 0.4393 g CO₂, 0.1627 g H₂O.

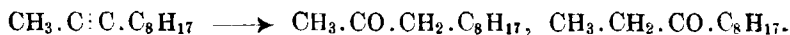
C₁₁H₂₀. Ber. C 86.73, H 13.27.
Gef. » 86.78, 86.63, » 13.28, 13.19.

Das 2-Undekin nimmt in Chloroformlösung nur 2 Atome Brom an. Es entsteht dabei das flüssige Dibromid CH₃.CBr : CBr.C₈H₁₇ vom Sdp. 137—139° bei 11 mm Druck.

0.1814 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.3536 g Sbst.: 0.4266 g AgBr.

C₁₁H₂₀Br₂. Ber. C 42.29, H 6.47, Br 51.24.
Gef. » 42.07, » 6.45, » 51.34.

An das 2-Undekin lässt sich mit Hilfe von Schwefelsäure Wasser anlagern, wobei zwei isomere Ketone entstehen:



Das eine Keton erweist sich als Nonylmethylketon, das andere als Octyläthylketon. Da das 2-Undekin aus dem Nonylmethylketon gewonnen wird, so ist auf diesem Wege eine Ueberführung des Nonylmethylketons in das isomere Octyläthylketon möglich. Besonders günstig ist dabei der Umstand, dass bei der Anlagerung von Wasser an das 2-Undekin der Sauerstoff in der Hauptsache an das dritte Kohlenstoffatom der Kette tritt; denn das Reactionsproduct besteht aus einem Gemisch von etwa 18 pCt. Nonylmethylketon und 82 pCt. Octyläthylketon.

Die experimentelle Ausführung gestaltete sich wie folgt:

30 g 2-Undekin giesst man unter Eiskühlung langsam in 75 g 94-procentige Schwefelsäure. Nach einigem Schütteln tritt Reaction ein, die man event. durch Kühlung mässigt. Es entsteht eine braune, gleichmässige, dicke Flüssigkeit, die man nach 10 Minuten in Wasser giesst. Das dadurch ausgeschiedene Oel wird dann im Vacuum destillirt. Es gingen bei 10 mm 22 g zwischen 101—108° über, der Rest blieb als braune Masse im Kolben. Das Destillat wurde mehrere Wochen mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, wobei sich eine krystallinische Verbindung abschied. Aus dieser Verbindung wurden 4 g reines Nonylmethylketon wieder gewonnen. Der nicht an Natriumbisulfid sich bindende Theil in Menge von 18 g besteht aus Octyläthylketon; er siedet unter 11 mm bei 104—106° und bildet eine sehr angenehm und stärker als Nonylmethylketon riechende Flüssigkeit vom Erstarrungspunkt + 4.5°.

0.1232 g Sbst.: 0.3502 g CO₂, 0.1431 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.55, H 13.05.

Gef. » 77.52, » 13.02.

Das Aethyloctylketon reagirt gut mit Hydroxylamin und Semicarbazidchlorhydrat. Indessen scheint weder das Oxim noch das Semicarbazon einheitlich zu sein; denn trotz häufigen Umkrystallisirens wurde der Schmelzpunkt des Semicarbazons nicht constant, und das Oxim konnte überhaupt nicht fest erhalten werden. Wahrscheinlich entstehen je zwei Stereoisomere, die beim Arbeiten mit kleineren Mengen sich nicht trennen lassen.

Zum Beweise, dass das fragliche Keton wirklich Octyläthylketon ist, wurde es der Oxydation unterworfen. Bromlauge, die beim Nonylmethylketon sehr glatt wirkt, ist in diesem Falle nicht anwendbar, da Brom substituierend eintritt. Auch Kaliumdichromat und Schwefelsäure greifen nur langsam an, sodass langes Kochen erforderlich ist, wobei ein grosser Theil des Ketons verharzt. Die schliesslich isolirte Fettsäure wurde in neutraler, verdünnter Lösung mit Silbernitrat gefällt. Eine kleine erste Fraction wurde verworfen, um eventuell vorhandene Chloride zu beseitigen. Die darauf erhaltene 2. Fraction lieferte bei einer Silberbestimmung Zahlen, die auf caprylsaures Silber sich beziehen lassen.

0.1248 g Sbst.: 0.0538 g Ag.

C₈H₁₅O₂Ag. Ber. Ag 43.03. Gef. Ag 43.11.

Die bei der Oxydation des fraglichen Ketons entstehende höhere Fettsäure ist mithin Caprylsäure, die thatsächlich als Hauptoxydationsproduct des Octyläthylketons erwartet werden muss.

Auf dem in der vorigen und in dieser Abhandlung beschriebenen Wege ist es also möglich, das Nonylmethylketon in das isomere Octyläthylketon überzuführen. Dieser Weg führt vom Nonylmethylketon über das Nonylmethylcarbinol, das 2-Undecylen, das 2-Undecylendibromid zum 2-Undekin; aus Letzterem entsteht dann durch Wasseranlagerung das Octyläthylketon. Bei sorgfältigem Arbeiten beträgt die Ausbeute an Octyläthylketon gegen 25 pCt. der Menge des angewandten Nonylmethylketons.