

50. Latham Clarke: Über ein neues Octan.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 24. November 1906.)

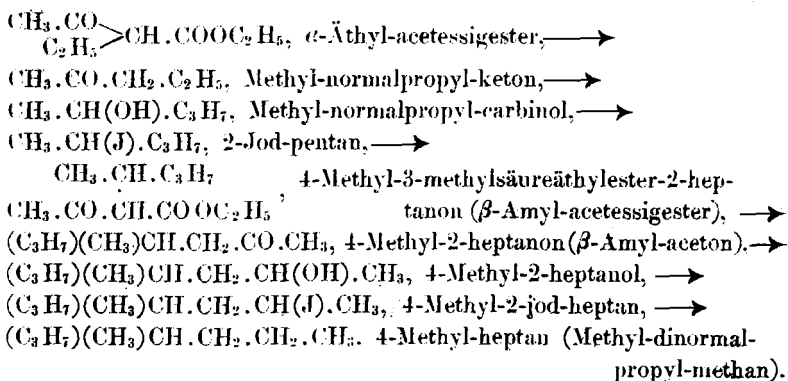
Im hiesigen Institut ist eine Serie von Arbeiten über die Kohlenwasserstoffe C_8H_{18} der Grenzreihe im Gange, deren Ziel es ist, alle theoretisch möglichen Isomeren dieser Verbindungsklasse darzustellen und sie in chemischer, wie auch in physikalischer Hinsicht einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Von den Octanen sind bereits die folgenden drei beschrieben: das normale Octan¹⁾, das Diisobutyl²⁾ und das 3-Methyl-heptan³⁾. Durch die vorliegende Arbeit ist nunmehr noch ein viertes Isomeres, und zwar das Methyl-dinormalpropyl-methan, $(CH_3)(C_3H_7)_2CH$, bekannt geworden.

Als geeignetster Weg zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes in reiner Form erschien die folgende Synthese: Bereitung des 2-Jod-pentans, Kondensation desselben mit Natrium-Acetessigester, Verseifung des Produktes, Reduzieren des sich hierbei bildenden Methyl- β -amyl-ketons, Umwandeln des gewonnenen Carbinols in das Jodid und Reduzieren des letzteren.

Das den Ausgangspunkt bildende Jodpentan konnte durch Spalten des Äthylacetessigesters, Reduzieren des hierbei entstehenden Methyl-normalpropyl-ketons zum entsprechenden sekundären Alkohol und Behandeln desselben mit Jod und Phosphor gewonnen werden.

Der Gesamtverlauf der Synthese des neuen Octans läßt sich mit-hin durch das folgende Schema veranschaulichen:



¹⁾ Riche, Ann. d. Chem. **117**, 265; Schorlemmer, Ann. d. Chem. **161**, 280; **147**, 227; **152**, 152; **161**, 281; Zincke, Ann. d. Chem. **152**, 15; Paterno und Peratoner, diese Berichte **22**, 467 [1889].

²⁾ Wurtz, Ann. d. Chem. **96**, 365; Schorlemmer, Ann. d. Chem. **144**, 188; Koch, Ann. d. Chem. **69**, 261.

³⁾ Welt, Ann. chim. phys. [7] **6**, 121. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **192**, 153.

Experimentelles.

Nach dem Verfahren von Conrad und Limpach⁴⁾ aus Acetessigester dargestellter α -Äthyl-acetessigester (1 Mol.) wurde 10 Stunden mit 10-prozentiger Kalilauge (3 Mol.) gekocht; dann wurde das entstandene Methyl-normalpropyl-keton mit Dampf überdestilliert, abgehoben, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Nach fünf, unter Anwendung einer langen Kolonne ausgeführten Destillationen ergaben sich schließlich 190 g eines bei 101.8° siedenden Öles, das aus dem reinen Keton bestand. Die Lösung desselben in 360 g Äther wurde mit 320 g Wasser überschichtet und dann 105 g Natrium in kleinen Stücken hinzugegeben. Als die Reduktion zu Ende war, wurde die ätherische Schicht abgehoben, das Solvens abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Ausbeute an bei 119° siedendem Methyl-normalpropyl-carbinol betrug 102 g; daneben waren 35 g eines bei 220—224° übergehenden Pinakons entstanden.

50 g des Carbinols wurden zunächst mit 7 g rotem Phosphor + 70 g Jod behandelt; dann wurde das Gemisch nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit konnte das entstandene Methyl-normalpropyl-carbinoljodid (2-Jod-pentan) abdestilliert, zunächst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet werden. Ausbeute 104 g.

β -Amyl-acetessigester, $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}.\text{CH}(\text{COCH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Diese rationell als 4-Methyl-3-methylsäureäthylester-2-heptanon zu bezeichnende Substanz bildete sich beim Behandeln einer Benzollösung von Natrium-Acetessigester mit der berechneten Menge Methyl-normalpropyl-carbinoljodid. Der neue Ketonsäureester besitzt einen charakteristischen mandelartigen Geruch und siedet bei 226°.

0.2074 g Sbst.: 0.5063 g CO_2 , 0.1781 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 66.00, H 10.00.

Gef. » 66.58, » 9.55.

Behufs Umwandlung in das

β -Amyl-aceton(4-Methyl-2-heptanon),
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$,

wurden 50 g des Esters (1 Mol.) mit 10-prozentiger Kalilauge (3 Mol.) 6 Stunden gekocht; dann wurde mit Wasserdampf destilliert, die obere Schicht des Destillates abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium

getrocknet und fraktioniert. Das in einer Ausbeute von 17 g erhaltene Keton zeigte einen sehr angenehmen, an Bananen erinnernden Geruch und siedete bei 156°.

0,1531 g Sbst.: 0,4198 g CO₂, 0,1742 g H₂O.

C₇H₁₆O. Ber. C 75,00, H 12,50.

Gef. » 74,78, » 12,64.

28 g Wasser wurden mit einer Lösung von 17 g des Ketons in 34 g Äther überschichtet, dann das Gefäß mit einem Rückflußkühler verbunden und 8 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Sobald die Reaktion vorüber war, wurde die ätherische Schicht abgetrennt und fraktioniert. Hierbei ergaben sich 10 g

4-Methyl-2-heptanol, (CH₃)(C₃H₇)CH·CH₂·CH(OH)·CH₃,

das bei 168° siedete, und 5 g eines Pinakons, das bei 285—290° überdestillierte. Das Carbinol hat einen eigentümlichen, etwas an sehr verdünnten, künftlichen Amylalkohol erinnernden Geruch.

0,1498 g Sbst.: 0,4055 g CO₂, 0,1871 g H₂O.

C₈H₁₈O. Ber. C 73,85, H 13,85.

Gef. » 73,82, » 13,88.

Durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure bei 100° konnte es in das zugehörige Jodid, d. h. in

4-Methyl-2-jod-heptan, (CH₃)(C₃H₇)CH·CH₂·CJ·CH₃,

umgewandelt werden. Dieses Jodid wurde nicht erst destilliert, auch nicht einmal mit Wasser gewaschen, sondern direkt in 25 g 95-prozentigem Äthylalkohol gelöst und dann mit Zink + konzentrierter (38-prozentiger) Salzsäure reduziert, und zwar wurde die Säure in 8 Anteilen von je 1 cem angewendet und in Zwischenräumen von je 1 Stunde hinzugefügt. Bereits nach 3 Stunden hatte sich bei dieser Art der Reduktion an der Oberfläche des Gemisches eine ölige Schicht angesammelt, und nach Verlauf von 24 Stunden erschien deren Volumen auf 5—6 cem vergrößert. Die bei 110—125° übergehenden Anteile dieses Öles blieben mit konzentrierter Schwefelsäure mehrere Tage stehen; hierauf wurde mit starker Kalilauge durchgeschüttelt, mit metallischem Natrium behandelt und destilliert. Auf diesem Wege ergaben sich schließlich 3,5 g

Methyl-dinormalpropyl-methan (4-Methyl-heptan),

(CH₃)(C₃H₇)CH·C₃H₇.

Dieses neue Octan siedet bei 118° und bildet eine farblose, fast geruchfreie, leicht bewegliche Flüssigkeit. Die angenommene Formel

ergibt sich zwar bereits mit Sicherheit aus der Bildungsweise, ließ sich aber auch durch die folgende Analyse bestätigen:

0.1449 g Subst.: 0.4466 g CO₂, 0.2097 g H₂O.

C₈H₁₈. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.05, » 16.08.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard-University, Cambridge (Mass., U. S. A.).

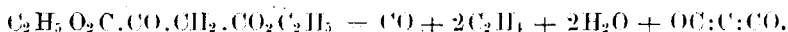
8. November 1906.

51. Otto Diels und Georg Meyerheim: Über das Kohlensuboxyd (II).

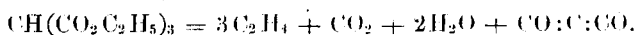
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1907.)

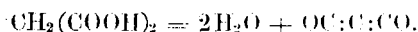
In einer ersten Mitteilung über Kohlensuboxyd¹⁾ haben O. Diels und B. Wolf die Darstellung dieser Verbindung aus Malonsäure-diäthylester beschrieben. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß sich auch andere Ester der Malonsäure, z. B. der Dimethyl-, Dibenzyl- und Diphenylester, durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd in Kohlensuboxyd überführen lassen. Der Oxalessigester erfährt die gleiche Umwandlung, indem er in bekannter Weise Kohlenoxyd abspaltet:



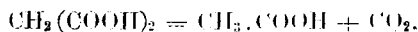
Endlich sei angeführt, daß auch der Methenyltricarbonester²⁾ in derselben Weise reagiert:



Interessanter indessen erscheint die Tatsache, daß die freie Malonsäure selbst durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Kohlensuboxyd verwandelt werden kann:



Freilich findet neben dieser Umsetzung unter den Versuchsbedingungen die bekannte Spaltung der Malonsäure in Kohlendioxyd und Essigsäure statt:



so daß zwei Reaktionen mit einander konkurrieren. Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen scheint der Zerfall der Malonsäure im letzterwähnten Sinne stets begünstigt zu sein, doch lassen sich ohne Schwierigkeit etwa 10—12 pCt. der Theorie an reinem Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 689 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **214**, 32 [1882].