

wärmt. Die grüne Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, alkalisch gemacht, unverbrauchtes Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen und der Rückstand (1.9 g) mit Alkohol erwärmt, wobei 1.4 g der Leukobase ungelöst blieben.

Durch Umlösen aus Benzol-Ligroin wurden zentrisch gruppierte Nadeln erhalten, die durch Spuren von Farbstoff schwach grün gefärbt waren. Sie beginnen gegen 235° zu sintern und schmelzen bei 252°. Benzol und Eisessig lösen sie leicht, Alkohol und Ligroin selbst in der Siedehitze sehr schwer.

0.1176 g Sbst.: 0.3478 g CO<sub>2</sub>, 0.0859 g H<sub>2</sub>O. — 0.1167 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 751 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 80.51, H 7.99, N 8.95.

Gef. » 80.66, » 8.17, » 8.77.

### 374. Julius Tafel und Wilhelm Jürgens: Darstellung von Kohlenwasserstoffen durch elektrolytische Reduktion von Acetessigestern.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Vor zwei Jahren haben Tafel und Hahl<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Benzyl-acetessigester neben anderen Stoffen 2-Benzyl-butan entsteht.



Es ist uns nun gelungen, die Methode so auszubilden, daß über 50% des Ausgangsmaterials in Kohlenwasserstoff verwandelt werden, und nach dem gleichen Verfahren konnten wir auch den Acetessigester selbst, sowie alle bisher untersuchten substituierten Acetessigester, mit Ausnahme des Diacetbernsteinsäureesters, in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe überführen. Die Ausbeuten an reinem Kohlenwasserstoff übertreffen in fast allen Fällen 50% der theoretisch möglichen Menge. Es ist dies von Interesse im Hinblick auf den von Tafel und Hahl hervorgehobenen Umstand, daß die Reduktion des Benzylacetessigesters zum Kohlenwasserstoff nicht über Benzyl-oxy-buttersäureester führen kann, weil dieser unter den verwendeten Bedingungen nicht weiter reduziert wird, und daß also nur diejenigen Moleküle des Ausgangsmaterials Kohlenwasserstoff liefern können, bei welchen die erste Einwirkung des reduzierenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3312 [1907].

den Wasserstoffes auf die Carboxäthylgruppe oder vielleicht auch gleichzeitig auf die Carboxäthylgruppe und die Ketongruppe des Acetessigesters statt hat.

Von einer solchen Anschauung ausgehend, hielten wir es von vornherein zur Erreichung unseres Zieles für notwendig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß der Acetessigester gewissermaßen mit reduzierendem Agens überschwemmt wird. Es geschieht dies durch die Anwendung hoher Stromdichte und hoher Stromkonzentration. Außerdem hat sich eine hohe Versuchstemperatur als günstig erwiesen. Wir haben unsere Versuche ausgedehnt auf den Acetessigester und seine substituierten Derivate mit folgenden Substituenten: Propyl, Butyl, Isobutyl, Diäthyl, Benzyl, Methylbenzyl, und erhielten so die Kohlenwasserstoffe 3-Methyl-hexan, dann die drei Octane: 3-Methyl-heptan, 2,4-Dimethyl-hexan, 3-Methyl-3-äthyl-pentan, endlich 2-Benzyl-butan und 2-Methyl-2-benzyl-butan.

Von den genannten Kohlenwasserstoffen war bis vor kurzem nur das Butan in reinem Zustand gewonnen und beschrieben. Just<sup>1)</sup> und später Ida Welt<sup>2)</sup> haben aus stark aktivem Amylalkohol das Jodid und aus ihm mit Äthyljodid und Natrium ein aktives Heptan dargestellt, und als Methyläthylpropylmethan bzw. Äthylamyl [3-Methylhexan] beschrieben<sup>3)</sup>. Analog hat Welt<sup>2)</sup> ein aktives Octan dargestellt, welches wohl in der Hauptsache aus 3-Methylheptan bestand. Es ist aber nach der ganzen damaligen Sachlage zu vermuten, daß jene Produkte nicht einheitlich waren, und so stimmen auch die früher beobachteten Eigenschaften mit denen unseres inaktiven 3-Methylheptans schlecht genug überein.

In neuerer Zeit hat Clarke<sup>4)</sup> im Rahmen seines Unternehmens, sämtliche isomere Octane in reinem Zustande darzustellen, das 2,4-Dimethylhexan synthetisch gewonnen und zwar auf zwei Wegen: ausgehend vom Isopropyl- bzw. Isobutyl-aceton. Diese Ketone wurden nach Grignard mit Äthylmagnesiumbromid bzw. Methylmagnesiumjodid behandelt und so in tertiäre Oktanole verwandelt, welche über die Jodide in die Kohlenwasserstoffe übergeführt wurden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **220**, 154 [1883].

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] **11**, 1178 [1895]; Ann. d. Chim. [7] **6**, 115 [1895].

<sup>3)</sup> Die von Wurtz (Ann. d. Chem. **96**, 370 [1855]), dann von Schorlemmer, *ibid.* **136**, 257 [1865] und endlich von Grimsham, *ibid.* **146**, 163 [1873] aus Amylalkohol dargestellten Heptane bestanden aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptsache aus 2-Methylhexan. Jedoch hat Wurtz an seinem Präparat optische Aktivität beobachtet. Es hat also sicher 3-Methylhexan enthalten.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1144 [1908].

Clarke gibt an, er habe auf beiden Wegen identische Produkte erhalten. Um so auffallender ist es, daß unser 2,4-Dimethylhexan einen 7—8° höheren Siedepunkt zeigt, als ihn Clarke gefunden hat. Eine Erklärung für diese Differenz vermögen wir heute nicht zu geben <sup>1)</sup>. Das 3-Methyl-3-äthyl-pentan und das 2-Benzyl-2-methyl-butan sind unseres Wissens in der Literatur bisher überhaupt nicht aufgeführt.

Unsere Methode macht die so ungewöhnlich fruchtbare Acetessigestersynthese auf neuem, einfachstem Wege der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen dienstbar und sie bildet unseres Erachtens eine willkommene Ergänzung der Darstellungsverfahren der Kohlenwasserstoffe, insbesondere solcher von kompliziertem Molekülbau, weil sie in allen Fällen, in denen einheitliche Acetessigestere zur Verfügung stehen, einheitliche Kohlenwasserstoffe von bekannter Konstitution zu liefern verspricht.

Wir haben bisher unsere Versuche mit verhältnismäßig kleinen Mengen Ausgangsmaterial ausgeführt und uns von dessen Einheitlichkeit nur durch die übliche Methode der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum versichert. Daher haftet den am Schluß zusammengestellten Daten über die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Kohlenwasserstoffe etwas Provisorisches an. Aber es steht einerseits der Übertragung unserer Versuche in jeden beliebigen Maßstab da, wo der nötige Strom zur Verfügung steht, nichts entgegen und andererseits dürfte die Darstellung vollkommen einheitlicher Acetessigestere in der Hauptsache eine Frage der Apparatur und der Kosten sein. Es wird also die Methode voraussichtlich gerade zur Herstellung größerer Mengen reiner Kohlenwasserstoffe zwecks Vergleichung ihrer physikalischen Konstanten gute Dienste leisten können.

Merkwürdigerweise hat der Diacetbernsteinsäureester unter den gleichen Bedingungen, welche für die anderen Acetessigesterderivate so erfolgreich waren, keine Spur eines Kohlenwasserstoffs geliefert. Dagegen werden, wie Hr. John Weir im hiesigen Institut feststellte, aus ihm reichliche Mengen Diäthylbernsteinsäureester gebildet, es scheint also, daß nur die Ketongruppen reduziert werden. Überhaupt ist die

<sup>1)</sup> Als die Abhandlung von Clarke erschien, lag unsere Arbeit abgeschlossen vor. Da ein Irrtum unsererseits zwar sehr unwahrscheinlich, aber doch nicht ausgeschlossen war, habe ich die Publikation bisher unterlassen. Ich habe nun unter Assistenz von Hrn. Dr. Schübel die Versuche mit Isobutylacetessigester mit dem gleichen Erfolg wiederholt und wir haben uns ferner überzeugt, daß der verwendete Isobutylacetessigester bei der Verseifung das Methylisoamylketon vom richtigen Sdp. 144° liefert. Ich hoffe bald über den Erfolg von Versuchen, die Ursache jener Siedepunktdifferenz zu entdecken, berichten zu können.

Elektrolyse in der unten beschriebenen Form zur direkten Reduktion der Ketone zu Kohlenwasserstoffen brauchbar und dürfte gegenüber dem bisher üblichen Umweg über die Carbinole und Jodide erhebliche Vorzüge haben <sup>1)</sup>).

### Experimentelles.

Wir haben das für die Erreichung einer hohen Ausbeute an Kohlenwasserstoff geeignete Verfahren am Benzylacetessigesters ausprobiert. Es wurden stets Bleikathoden, ferner stets die gleiche Lösung in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (siehe unten), sowie die gleiche Amperestundenzahl verwendet. Durch einen Vorversuch überzeugten wir uns, daß in einer solchen Lösung auch bei längerem Erhitzen auf 65° keine Verseifung des Benzylacetessigesters stattfindet, was für die Gewinnung einheitlichen Kohlenwasserstoffes wichtig ist.

Im übrigen wurden in der Hauptsache nur die Stromdichte und die Stromkonzentration variiert. Erstere zwischen 0.122 (Tafel und Hahl) und 0.76 Amp./qcm; letztere zwischen 100 und 500 Ampere pro Liter Kathodenflüssigkeit, endlich die Temperatur zwischen 25° (Hahl) und 70°.

Tafel und Hahl hatten mit 0.12 Amp./qcm Stromdichte und 160 Amp.-Liter Stromkonzentration bei 25° gearbeitet und eine Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff von 9.2% erhalten. Wir fanden, daß durch die Steigerung der Stromdichte allein schon eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute sich erzielen läßt, wobei aber mit der von uns beibehaltenen Stromdichte von ca. 0.7 Amp./qcm ein Maximum erreicht zu sein scheint. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff läßt sich aber durch Erhöhung der Stromkonzentration noch weiter steigern und gleichzeitig wird durch eine solche die Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff, welche bei den Bedingungen von Tafel und Hahl in recht erheblichem Maße statthat, vollkommen zurückgedrängt. Wir unterlassen es, die einzelnen Versuche anzuführen und beschränken uns auf die Beschreibung des endgültig beibehaltenen Verfahrens, das wir mit gutem Erfolg auch bei den anderen Acetessigestern verwendet haben.

### Der Apparat und das Verfahren.

Wir haben stets mit einer Lösung von 15 g Ausgangsmaterial, hergestellt durch Übergießen mit 45 g 30-prozentiger Schwefelsäure und Auffüllen mit 96-prozentigem Alkohol auf 150 ccm, gearbeitet (enthaltend 13.5 g Schwefelsäure und 31.5 g Wasser). Als Ersatz der während der Elektrolyse aus dem Kathodenraum wandernden Schwefelsäure wurde (bei 75 Ampere Stromstärke) der Kathodenflüssigkeit alle 10 Minuten 5 ccm 60-prozentiger Schwefelsäure zugesetzt. Die

<sup>1)</sup> So habe ich neuerdings (mit Dr. Schübel) das Isoamylmethylketon in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt und hoffe bald hierüber und über analoge Reduktionen berichten zu können. Tafel.

Kathodenflüssigkeit befand sich in einer Porzellanzelle von 67 mm lichter Weite, 74 mm äußerer Weite und 220 mm Höhe, in welche konzentrisch ein unten geschlossener Hohlzylinder aus Blei von 45 mm äußerem Durchmesser als Kathode eingestellt war. Er wurde durch einen Wasserstrom gekühlt. Wenn 150 ccm in die Zelle eingefüllt wurden, so waren etwa 100 qcm der Kathode benetzt. Die Kathode wurde nicht präpariert, weil bei den verwendeten hohen Stromstärken eine solche Präparierung nicht standhält und die Kathode nach der Operation ein poliertes Aussehen zeigt. Als Anodenraum diente ein Bleibecker von 135 mm Weite, dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt war, auf welche die Kathodenzelle zu stehen kam. Als Anodenflüssigkeit diente 30-prozentige Schwefelsäure. Der Anodenbecher wurde durch Einstellen in einen von Leitungswasser durchflossenen Kühlbecher gekühlt. Die Stromstärke und die Kühlung wurden anfangs so reguliert, daß die Temperatur nicht über 60° stieg. Nach kurzer Zeit konnte die Stromstärke dauernd auf 75 Ampere und die Temperatur auf 55 und 60° gehalten werden. Die Klemmenspannung betrug zu Beginn etwa 14 Volt und fiel allmählich bis auf etwa 8 Volt.

Der Apparat in der bisher beschriebenen einfachen Form ist nur bei den hochsiedenden benzylierten Acetessigestern verwendbar. Bei den fettsubstituierten Estern wird bei der hohen Temperatur des Kathodenraumes der gebildete Kohlenwasserstoff vollständig durch den entweichenden Wasserstoff aus dem Apparat entführt. Es ist daher in diesen Fällen notwendig, die als Kathodenraum dienende Zelle gasdicht abzuschließen und die entweichenden Gase durch ein Kühlsystem zu leiten. Wir haben den Abschluß in folgender Weise erreicht: auf die Porzellanzelle wurde ein konisch zugeschnittener Kork<sup>1)</sup> fest aufgesetzt und dann von unten ein nur wenig weiterer, beiderseits offener Glaszylinder über die Zelle geschoben und fest in den aus ihr herausragenden Teil des Korkes eingedreht. Der Zylinder war so lang, daß 70 mm der Zellenhöhe von ihm unbedeckt blieben. Der Kork hatte außer dem Gasableitungsrohr noch Bohrungen für die Bleirohranode, für ein Thermometer und für ein kurzes, während der Elektrolyse durch einen Stopfen verschlossenes Rohr, durch welches nach Lüften des Stopfens die oben erwähnte Ersatzschwefelsäure eingeführt werden konnte. Zur besseren Dichtung wurde der Kork mit Kollodiumlösung überstrichen. Die Gasableitungsröhre stand in Verbindung mit einem zweiteiligen Kühlsystem mit sehr großer Kühlfläche, bestehend aus je zwei vertikal stehenden, in einander gescho-

<sup>1)</sup> Neuerdings haben wir mit einem analog konstruierten Verschluß der Zelle aus Blei gearbeitet, welcher sicherer wirkt als der Korkverschluß.

benen, dünnwandigen Glasröhren. Jeder dieser Kühler trug am unteren Ende, verbunden durch ein kurzes Rohrstück, ein Gefäß, in welchem sich die kondensierte Flüssigkeit sammeln konnte und wo sie der weiteren Wirkung des Wasserstoffstromes entzogen war. Der erste dieser Kühler wurde mit Eiswasser, der zweite mit Eiskochsalzgemisch gekühlt.

Bei der Reduktion des Acetessigesters selbst wurde der zweite Kühler in einem 50 cm langen, mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton gefüllten Dewarschen Gefäß gekühlt und ferner wurde zur Absorption von Alkoholdämpfen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zwischen die beiden Kühler ein Absorptionsturm mit Chlorcalcium und ein weiterer mit Bimsstein-Schwefelsäure eingeschoben.

#### Die Verarbeitung des Reduktionsproduktes.

Bei den benzylierten Acetessigestern, bei denen der offene Apparat benutzt wurde, geschah die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs durch Verdünnen des Zellinhaltes mit der doppelten Menge Wasser und Aufnehmen des abgeschiedenen Öles mit nicht zu viel Äther, Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung, Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat und Destillation bei 14 mm Druck. Der so gewonnene rohe Kohlenwasserstoff wurde dann zur Entfernung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff zweimal mit  $\frac{1}{3}$  Volumen konzentrierter Schwefelsäure auf der Schüttelmaschine geschüttelt und noch einmal destilliert.

Bei den fettsubstituierten Acetessigestern fand sich der Kohlenwasserstoff vollständig in den an den Kühlern angebrachten Sammelgefäßen, vermischt mit etwas Wasser und Alkohol. Dieser Inhalt wurde mit Wasser verdünnt und der Kohlenwasserstoff abgehoben. Die weitere Behandlung war die gleiche, wie eben beschrieben. Beim Acetessigester selbst fand sich das Butan in fast reinem Zustand in dem zweiten Kühlgefäß vor.

#### Untersuchung der Ausgangsmaterialien und der Kohlenwasserstoffe.

Als Ausgangsmaterialien haben wir Präparate von C. A. F. Kahlbaum benutzt, welche durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt wurden. Wir führen im Folgenden für jede der ausgeführten Reduktionen die Siedetemperatur (Sdp.) des verwendeten Acetessigesters und (z. T.) die Analyse auf und geben bezüglich des Kohlenwasserstoffs folgende Daten an:

1. Die Ausbeute an reinem, analysiertem Produkt in Prozenten der theoretisch möglichen Menge.

2. Die Analyse.

3. Den Geruch.

4. Die Siedetemperatur. Diese wurde mit einem kleinkugelligen, in Wasserdampf geprüften Gradthermometer im Destillierkölbchen bestimmt, in welchem die Kugel von einem doppelten Dampfmantel umgeben war. Der Quecksilberfaden befand sich stets ganz im Dampf.

5. Die Dichte bei 19°, bezogen auf Wasser von 4° ( $d_4^{19}$ ). Sie wurde in einem etwa 2 ccm fassenden, mit Wasser ausgewogenen Pyknometer bestimmt.

6. Das Refraktionsvermögen durch den Brechungsexponenten für Natriumlicht und 19° ( $n_D^{19}$ ) und die daraus mit der Lorenz-Lorentz'schen Formel sich ergebende Molekularrefraktion ( $v_D$ ). Der letzteren fügen wir in Klammer die nach Brühl<sup>1)</sup> berechnete Molekularrefraktion bei.

7. Das Dispersionsvermögen durch die Differenzen der Brechungsexponenten  $n^{19}$  der Wasserstofflinien C, F und G' und der Natriumlinie D unter C—D, D—F und D—G'.

Refraktion und Dispersion wurden mit einem Pulfrich'schen Totalreflektometer von Zeiß bestimmt.

### Butan aus Acetessigester.

Acetessigester: Sdp<sub>13</sub>: 71.0—71.2°.

Butan: Der Inhalt des mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Gefäßes bestand aus fast vollkommen reinem Butan. Ausbeute aus 30 g Ester: 4.2 g = 31 %<sup>2)</sup>. Das Produkt wurde bei -10° Lufttemperatur destilliert<sup>3)</sup>. Sdp. -1 bis +2°. Zur Analyse wurde ein Teil des Butans als Gas über Quecksilber abgesperrt und im Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd verbrannt. Das Verhältnis von H:C fand sich zu 1:4.79, während sich für C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> berechnet 1:4.8.

<sup>1)</sup> Ztschr. für physik. Chem. 7, 191 [1891].

<sup>2)</sup> Es ist anzunehmen, daß die geringe Ausbeute dadurch verursacht sei, daß die angewendete Kühlung nicht genügt hat, dem entweichenden Wasserstoff alles Butan zu entziehen. Da der Gewinnung von Butan auf diesem Weg eine praktische Bedeutung nicht zukommen dürfte, haben wir auf die Erhöhung der Ausbeute keinen Wert gelegt.

<sup>3)</sup> Destillation und Analyse des Butans sind von Hrn. John Weir ausgeführt worden.

**3-Methyl-hexan aus Propylacetessigester.**

Propylacetessigester: Sdp<sub>13</sub>. 105–107°, Siedepunkt unter Atmosphärendruck<sup>1)</sup>: 208°.

Analyse: C 62.41, H 9.1 statt 62.79 und 9.31.

Methyl-hexan: Ausbeute aus 28 g Ester: 8.8 g = 54 %.

0.2474 g Sbst.: 0.7603 g CO<sub>2</sub>, 0.3557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 83.81, » 15.98.

Geruch petroleumartig. Sdp<sub>748</sub>. 98–99°.  $d_4^{19} = 0.684$ <sup>2)</sup>.

$n_D = 1.3893$ ,  $r_D = 34.60$  (ber. 34.32); C–D = 0.0019, D–F = 0.0242,

D–G' = 0.0456.

**3-Methyl-heptan aus Butylacetessigester.**

Butylacetessigester: Sdp<sub>14</sub>. 111.5–112.5°.

Analyse: C 64.50, H 9.79 statt 64.50 und 9.70.

Methyl-heptan: Ausbeute aus 13.5 g Ester: 4.2 g = 51 %.

0.1633 g Sbst.: 0.5034 g CO<sub>2</sub>, 0.2325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.07, » 15.82.

Geruch petroleumartig. Sdp<sub>790</sub>. 123–124°,  $d_4^{19} = 0.702$ <sup>3)</sup>.

$n_D^{19} = 1.3986$ ,  $r_D = 39.26$  (ber. 38.93); C–D = 0.0020, D–F = 0.0239,

D–G' = 0.0445.

**2.4-Dimethyl-hexan aus Isobutylacetessigester.**

Isobutylacetessigester. Sdp<sub>713</sub>. 216–217°; Sdp<sub>14</sub>. 104–106°<sup>4)</sup>.

Dimethyl-hexan: Ausbeute aus 15 g Ester: 5.5 g = 60 %.

0.2006 g Sbst.: 0.6172 g CO<sub>2</sub>, 0.2828 g H<sub>2</sub>O. — 0.1430 g Sbst.: 0.4406 g CO<sub>2</sub>, 0.2032 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 83.92, 84.03, » 15.66, 15.79.

<sup>1)</sup> Walden (diese Berichte **28**, 2619 [1895]) gab an 203–210°, Burton (Am. Chem. Journ. **3**, 385) 208–209°.

<sup>2)</sup> Wurtz (Ann. d. Chem. **96**, 370, vergl. oben Anmerkung) fand am aktiven Heptan Sdp. 88°,  $d_4^0 = 0.7069$ . Just (Ann. d. Chem. **220**, 155): Sdp. 91°,  $d_4^{20} = 0.6895$ . Welt (Bull. soc. chim. [III] **11**, 1178): Sdp. 80–88°,  $d_4^{10} = 0.7806$ .

<sup>3)</sup> Welt (l. c. 1180) fand Sdp. 110–120°,  $d_4^{16} = 0.7075$ .

<sup>4)</sup> Walden (diese Berichte **28**, 2623 [1895]) fand 210–218°. Rohn (Ann. d. Chem. **190**, 306) 217–218°.



Geruch aromatisch. Sdp<sub>751</sub>. 117—118;  $d_4^{19} = 0.698$  <sup>1)</sup>.

$n_D^{19} = 1.3963$ ,  $r_D = 39.27$  (ber. 38.93); C—D = 0.0020, D—F = 0.0239,  
D—G' = 0.0444.

### 3-Methyl-3-äthyl-pentan aus Diäthylacetessigester.

Diäthylacetessigester. Sdp<sub>14</sub>. 103.5°.

Methyläthylpentan: Ausbeute aus 30 g Ester: 7.6 g = 41 %.  
0.2068 g Sbst.: 0.6372 g CO<sub>2</sub>, 0.2941 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 84.21, H 15.79.

Gef. » 84.04, » 15.81.

Geruch petroleumartig. Sdp<sub>750</sub>. 118.5—119°;  $d_4^{19} = 0.713$ .

$n_D^{19} = 1.4028$ ;  $r_D = 38.99$  (ber. 38.93); C—D = 0.0019, D—F = 0.0229,  
D—G' = 0.0442.

### 2-Benzyl-butan aus Benzylacetessigester.

Benzylacetessigester. Sdp<sub>14</sub>. 157—158°.

Benzylbutan: Ausbeute aus 15 g Ester: 5.35 g = 53 %.

Geruch aromatisch. Sdp<sub>750</sub>. 203—204°,  $d_4^{19} = 0.860$ .

$n_D^{19} = 1.4900$ ,  $r_D = 49.74$  (ber. 49.45); C—D = 0.0038, D—F = 0.0174,  
D—G' = 0.0322.

### 2-Methyl-2-benzyl-butan aus Methylbenzylacetessigester.

Methylbenzylacetessigester wurde durch Methylierung von Benzylacetessigester dargestellt. Sdp<sub>14</sub>. 163°.

Analyse: C 71.75, H 7.93 statt 71.79 und 7.70.

Methylbenzylbutan: Ausbeute aus 30 g Ester: 10.4 g = 50 %.

0.2338 g Sbst.: 0.9230 g CO<sub>2</sub>, 0.2815 g H<sub>2</sub>O. — 0.2479 g Sbst.: 0.8060 g  
CO<sub>2</sub>, 0.2481 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 88.70, 88.68, » 11.02, 11.12.

Geruch aromatisch. Sdp<sub>753</sub>. 214.5°;  $d_4^{19} = 0.860$ .

$n_D^{19} = 1.4882$ ;  $r_D = 54.31$  (ber. 54.05); C—D = 0.0037, D—F = 0.0177,  
D—G' = 0.0326.

<sup>1)</sup> Clarke (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1144 [1908]) findet: Sdp<sub>752</sub>. 109.8—110°,  $D_{15}^{15} = 0.7083$ ,  $n_D^{25} = 1.3986$ .

<sup>2)</sup> Tafel und Hahl (Diese Berichte **40** (1907) 3317) geben 198—200° (743 mm) an. Damals war der Siedepunkt im gewöhnlichen Destillierkölbchen bestimmt worden.