

Über den Propylidendipropyläther.

Von **Berthold Schudel.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1884.)

Das erste Acetal wurde von Döbereiner¹ entdeckt und als „schwerer Sauerstoffäther“ beschrieben. Jedoch erst Stas² erhielt eine reine Verbindung und ermittelte ihre Zusammensetzung. Die Constitution des Körpers als Äthylidendiäthyläther stellen hauptsächlich die Untersuchungen von Wurtz und Frapolli³, ferner diejenigen von Beilstein⁴ und von Geuther⁵ fest. Gegenwärtig ist eine Anzahl ähnlich constituirter Verbindungen bekannt, welche unter dem Gattungsnamen „Acetale“ zusammengefasst werden.

Zu der folgenden Untersuchung, die ein neues Acetal kennen lehrt, gab die Beobachtung eines acetalartigen, bei 160°—170° siedenden Productes Veranlassung, welches bei der Verarbeitung mehrerer Kilogramm normalen Propylalkohols zu Propionaldehyd nebenher erhalten wurde, und das, gleich den Acetalen, der Behandlung mit kochender Kalilauge widerstand. Ich zweifle nicht, dass dieser Körper Propylidendipropyläther war. Seine Darstellung auf synthetischem Wege ist in Folgendem beschrieben.

Darstellung und Eigenschaften des Propylidendipropyläthers.

Zur Bereitung des Propylidendipropyläthers versuchte ich vorerst die Einwirkung von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf ein Gemenge von Propionaldehyd und Propylalkohol. Nach dem

¹ Gmelin 4. 611, 805.

² Ann. 64. 322.

³ Ann. 108. 223.

⁴ Ann. 112. 239.

⁵ Ann. 126, 62.

selben Verfahren hatten schon Engel und Girard¹ Acetale erhalten.

Normaler Propylalkohol wurde nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel² durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in Propionaldehyd verwandelt. In ein Volumen dieses Aldehyd, gemengt mit zwei Volumen gut getrocknetem normalem Propylalkohol leitete ich gasförmigen Phosphorwasserstoff. Letzterer durch Eintragen von gelbem Phosphor in alkoholische Kalilösung dargestellt, strich zuerst durch ein mit Wasser gefülltes, von Eis umgebenes Gefäß in einen leeren, ebenfalls gut gekühlten Ballon und gelangte nach vollständigem Trocknen über Chlorcalcium in das Aldehydgemisch. Der mit Wasser gefüllte, gekühlte Kolben, wie die darauffolgende leere Vorlage dienten zur Reinigung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes von flüssigem. Die ganze Operation dauerte ungefähr 30 Stunden, während welcher Zeit sich das Gemenge erwärmte und eine syrupdicke Consistenz annahm. Nachdem das Einleiten unterbrochen, erhitze ich das Endproduct am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, während ein langsamer Kohlensäurestrom den sich entwickelnden Phosphorwasserstoff in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners abführte. Später wurde das Gemisch der fractionirten Destillation unterworfen.

Die niedrigen Fractionen enthielten Aldehyd und Alkohol. Zwischen 100—110° trat plötzlich eine Trübung der früher klaren Flüssigkeit auf und es schied sich allmählig ein gelber pulveriger Niederschlag aus, welcher möglicherweise aus festem Phosphorwasserstoff bestand. Ausserdem fand eine lebhafte Abspaltung von gasförmigem Phosphorwasserstoff statt. Diese Erscheinungen berechtigten wohl zu dem Schlusse, dass organische Phosphorverbindungen entstanden sind, welche sich jedoch leicht wieder zersetzen. Der eigentliche Zweck des ganzen Versuches, den Propylidendipropyläther zu erhalten, wurde auf diese Weise jedenfalls nur ganz nebensächlich erreicht, indem diejenigen Fractionen, welche jenen Körper hätten enthalten können, sehr minimal entstanden und daher gar nicht weiter untersucht werden konnten.

¹ Comptes rend. 90. I. 692 und 91. II. 628.

² Monatshefte IV. 44.

Eine gute Ausbeute an Propylidendipropyläther lieferte folgendes Verfahren. 150 Grm. Propionaldehyd wurden mit 300 Grm. normalem Propylalkohol und 75 Grm. Essigsäure unter Kühlung gemischt in Röhren eingeschmolzen und während ungefähr 20 Stunden im Luftbade auf 100° erhitzt. Den Röhreninhalt, welcher nach dieser Behandlung aus Propionaldehyd, Propylalkohol, essigsauerm Propyl, Essigsäure und Propylidendipropyläther besteht, fractionirte ich ab, bis das Thermometer 110° zeigte. Dadurch wird nicht bloss der unverändert gebliebene Propionaldehyd zurückgewonnen, sondern auch der überschüssige Propylalkohol und grossentheils das essigsäure Propyl vom Hauptproduct getrennt. Um den Destillationsrückstand vollständig zu reinigen kochte ich denselben während einiger Stunden am Rückflusskühler im Silberkolben mit Kalilauge, wusch ihn mit Wasser, trocknete ihn mit Chlorealcium und unterwarf ihn der fractionirten Destillation.

Es ist zweckmässig, gleich anfangs vom Röhreninhalt den Propionaldehyd in oben erwähnter Weise sorgfältig abzudestilliren, weil, selbst wenn Spuren desselben im Destillationsrückstande bleiben, bei nachheriger Behandlung des Letzteren mit Kalilauge ein Condensationsproduct von Propionaldehyd entsteht. Dieses dürfte nach seiner Siedetemperatur (130—140°) und seinem Geruch beurtheilt, das von Lieben und Zeisel dargestellte Methylacrolein sein; es haftet hartnäckig an allen über 100° siedenden Fractionen und ist selbst durch wiederholtes Ausschütteln mit Natriumbisulfit schwer zu entfernen.

Das mit Kalilauge gereinigte Product ging nach dem Trocknen grossentheils zwischen 163—164° über.

Was die Ausbeute anbelangt, so habe ich von 225 Grm. Propionaldehyd, welche in zwei Operationen verarbeitet wurden, 160 Grm. Propionaldehyd zurückgewonnen, daher factisch aus 65 Grm. Propionaldehyd erhalten:

| | | |
|---------------------------|--------|---------------------------------|
| Fract. 162—163° | 2 Grm. | } Propyliden- dipropyläther. |
| Fract. 163—164° | 65 " | |
| Fract. 164—168° | 3 " | |

Das Ergebniss einer Siedepunktbestimmung von Fract. 163 bis 164° war:

Corrigirter Siedepunkt 165.6° (die Correction für den hervorragenden Faden betrug 2.6°) bei auf 0° reducirtem Barometerstande von 747 Mm.

Beim Analysiren des reinen Productes im offenen Rohr mit Kupferoxyd bot sich die Schwierigkeit, dass schwer verbrennliche Kohle sich ausschied, wodurch stets ein Verlust von einigen Procenten Kohlenstoff entstand. Erst die mittelst Bleichromat im Bajonnetrohr ausgeführten Elementaranalysen lieferten befriedigende Resultate, welche zur Formel $C_9H_{20}O_2$ des Propylidendipropyläthers führen:

- I. 0.3118 Grm. Substanz gaben 0.7700 Grm. Kohlensäure und 0.3620 Grm. Wasser.
 II. 0.2423 Grm. Substanz gaben 0.5988 Grm. Kohlensäure und 0.2808 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich auf 100 Theile:

| | I | II | Berechnet für $C_9H_{20}O_2$ |
|-----------|-------|-------|---------------------------------|
| C | 67.34 | 67.39 | 67.50 |
| H | 12.89 | 12.87 | 12.50 |

Die Dampfdichtebestimmung führte ich nach dem Hofmannschen Verfahren, modificirt von Brühl, unter Anwendung von Anilindampf aus:

| | I | II |
|------------------------------|---------------|---------------|
| Gewicht der Substanz | 0.0568 Grm. | 0.0217 Grm. |
| Volum des Dampfes | 185.19 CC. | 176.93 CC. |
| Druck | 53.043 Mm. | 22.262 Mm. |
| Temperatur | 183.0° | 183.0° |

Gefundene Dampfdichte auf Luft bezogen:

| I | II |
|-------|-------|
| 5.664 | 5.55. |

Gefundene Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen:

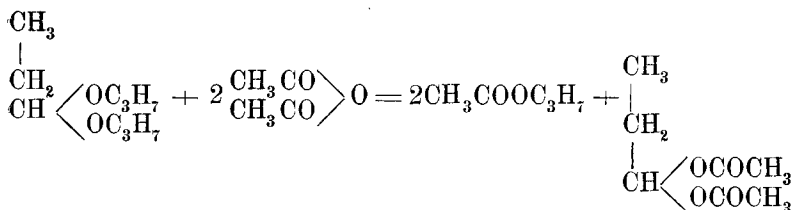
| I | II |
|-------|--------|
| 81.78 | 80.14. |

Für $C_9H_{20}O_2$ berechnete Dampfdichte auf Luft bezogen: 5.54.

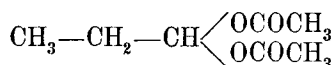
Auf Wasserstoff bezogen: 80.00.

Specifisches Gewicht des Propylidendipropyläthers: 0.8495 bei 0° (Wasser von derselben Temperatur als 1 gesetzt.)

Um festzustellen, dass der neue Körper seiner Constitution nach wirklich ein Propylidendipropyläther ist, suchte ich denselben mit Essigsäureanhydrid zu zerlegen nach der Gleichung:



Zu dem Behufe wurden 5 Grm. des reinen trockenen Öles mit 9 Grm. Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschlossen, während 24 Stunden im Luftbad auf 180° erhitzt. Der Inhalt färbte sich dabei dunkel. Nach dem Öffnen des Rohres schüttelte ich das Product wiederholt mit Wasser. Die Waschwässer ergaben nach dem Entsäuern mit kohlenurem Kalk, beim Destilliren etwas Öl, welches deutlich ammoniakalisches Silbernitrat reducirte. Von der mit Soda und Wasser gereinigten Hauptmenge erhielt ich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium die Fractionen: 100—103°; 103—107°. Von 107° stieg der Quecksilberfaden im Thermometer rasch auf 170° und es gingen noch zwei kleine Fractionen: 170—200°, 200—240° über. Als Rückstand blieb ein schmieriger Rest. Die beiden höheren Destillationsproducte, welche sehr wahrscheinlich die Verbindung



enthielten, konnten ihrer geringen Menge wegen nicht gereinigt werden. Desshalb verseifte ich sie mit Kalilauge und begnügte mich mit dem Nachweis von Essigsäure. Ein Silbersalz, durch Digeriren der flüchtigen organischen Säure mit Silberoxyd, auf dem Wasserbade dargestellt, gab folgendes Analysenresultat:

Verwendete Salzmenge = 0·0960 Grm.

Gefunden an Silber = 0·0619 „

Auf 100 Theile des Silbersalzes kommen 64·48 Ag.

Auf 100 Theile CH₃COOAg berechnet 64·66 Ag.

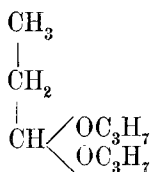
Über die Zusammensetzung der früher angeführten Fraction 100—103° gibt eine Elementaranalyse Aufschluss:

0·2270 Grm. gaben 0·4878 Grm. Kohlensäure und 0·1998 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

| | | Berechnet für essigs. Propyl |
|-------------|-------|---------------------------------|
| C | 58·60 | 58·82 |
| H | 9·78 | 9·80 |

Propylidendipropyläther wird somit durch Essigsäureanhydrid in essigsaureres Propyl gespalten, anderseits entsteht eine hochsiedende Verbindung, sehr wahrscheinlich Propylidendiacetat, welche durch Behandlung mit Kalilauge weiter in Essigsäure und Condensationsproducte des Propionaldehyd zerlegt wird. Diese Reactionen berechtigen für den Körper, der aus dem Zusammenwirken von normalem Propylalkohol, Propionaldehyd und Essigsäure hervorgeht, die Constitution anzunehmen:



Ich habe noch eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf das neue Acetal unternommen. Einige von den untersuchten Fractionen der Chlorderivate lieferten Analysenresultate, welche auf drei- und zehnfach gechlorte Körper schliessen lassen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, reine Verbindungen zu isoliren. Ebenso wenig konnte durch Spaltung oder Reduction festgestellt werden, welcher Art jene Chlorproducte sind.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. A. Lieben für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei Ausführung vorliegender Arbeit zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.
