

Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, Oxyde und Lactone

von

Emerich Granichstädten und Friedrich Werner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Die schon bekannten Reactionen von Zinkäthyl auf organische Körper legten die Vermuthung nahe, dass sich aus einer eingehenderen Untersuchung des Verhaltens, speciell sauerstoffhaltiger Körper, ein Schluss auf deren Constitution würde ziehen lassen. Es war anzunehmen, dass sich darauf eine exacte Unterscheidung derjenigen Verbindungen, die ein Sauerstoffatom mit zwei Valenzen an Kohlenstoff ($=C=O$) gebunden enthalten, von denjenigen, in welchen das O die Stelle eines Brücken- oder Reiter-O als Bindeglied zweier C einnimmt, würde gründen lassen.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, das Verhalten von:

- I. Säureanhydriden,
- II. organischen Oxyden und
- III. Lactonen

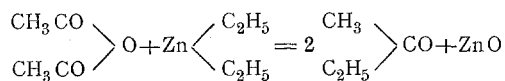
gegen Zinkäthyl zu untersuchen, weil diese drei Körpergruppen ihrer Constitution nach oben angeführte Fälle repräsentieren.

I. Einwirkung auf Säureanhydride.

a) Essigsäureanhydrid.

Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid lag uns die Arbeit von M. Saytzeff¹ vor, die jedoch für unsere Zwecke nicht genügend eingehend ist und, wie sich herausgestellt hat, eine unrichtige Reaktionsgleichung aufstellt. Der Verfasser wendet nämlich, da er bei einem directen Zusammenbringen der Reaktionskörper zu einem günstigen Resultat nicht gelangen konnte, ein Gemisch von Zinknatrium und Jodäthyl, also Zinkäthyl in statu nascendi an, was natürlich eine Beobachtung des quantitativen Verlaufes der Einwirkung ausschließt. Bei unseren Versuchen ist es gelungen, die Reaction durch directes Eintragen von Zinkäthyl bei guter Kühlung quantitativ durchzuführen, was uns zur Constatierung der Bildung von Essigsäure führte.

Dies kommt in der Saytzeff'schen Reaktionsgleichung:



gar nicht zum Ausdruck.

Um die Versuche quantitativ ausführen und den Reaktionsverlauf genau verfolgen zu können, wurden dieselben, soweit sie nicht im Einschmelzrohr vorgenommen wurden, im folgenden Apparat ausgeführt.

Ein weithalsiger Kolben war einerseits mit einem Kühler verbunden, dessen Fortsetzung ein absteigendes Rohr zum Auffangen des Gases in einer pneumatischen Wanne bildete. Ferner führte ein Rohr in den Kolben, um den Apparat mit Kohlensäure, die vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, füllen zu können. Zur Eintragung des Zinkäthyls, welches in Röhrchen eingeschmolzen gewogen wurde, diente ein Vorstoß, in welchen das Röhrchen mittelst eines Korkes luftdicht eingesetzt war. Die vorher eingefeilte Spitze desselben reichte in eine Drahtschlinge, die durch einen seitlichen

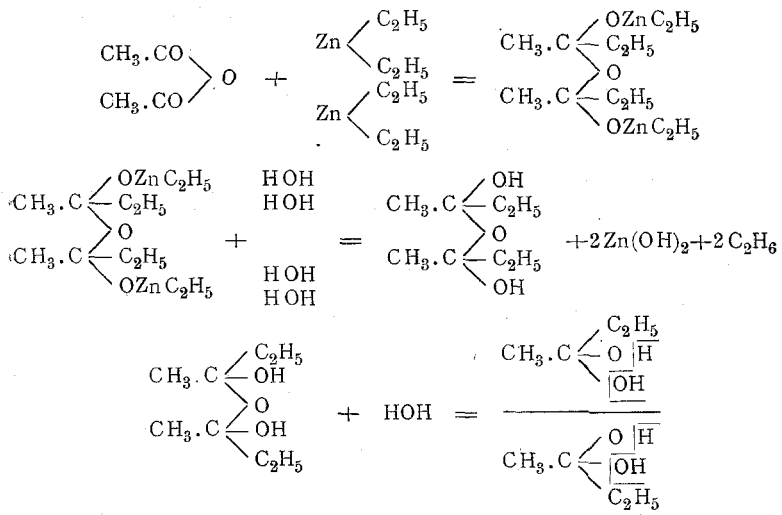
¹ Zeitschr. für Ch., 1870, S. 107.

Rohransatz geführt wurde. Durch Anziehen des herausragenden Drahtendes gelang es, die Rohrspitze abzubrechen und so das Zinkäthyl in den geschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Apparat einzuführen. Der Kork mit der entleerten Röhre wurde rasch durch einen anderen mit gebogenem Tropftrichter ersetzt, durch welchen wir zuerst die in Reaction zu bringende Flüssigkeit und später das zur Zersetzung des additionellen Zwischenproductes nothwendige Wasser eintröpfen ließen.

Die Reaction konnte nach folgenden zwei Arten verlaufen:

I.

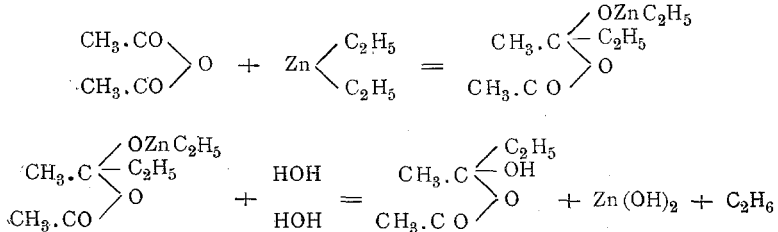
1 Molecül Anhydrid auf 2 Molecüle Zinkäthyl.

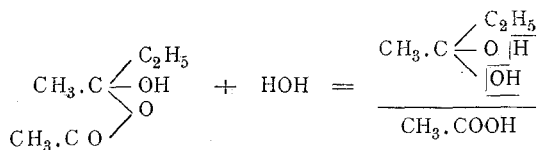


oder

II.

1 Molecül Anhydrid auf 1 Molecül Zinkäthyl.





Erster Versuch.

Wir brachten 20 g Zinkäthyl und 7.2 g Essigsäureanhydrid (entsprechend 1 Molecül Anhydrid auf 2 Molecüle Zinkäthyl mit einem Überschuss von 2.7 g Zinkäthyl) in oben beschriebener Weise zusammen. Dieser Überschuss war nothwendig, um das Anhydrid sicher vollständig in Reaction zu bringen, da im andern Falle etwa unverändert gebliebenes Anhydrid sich nach der Zersetzung mit Wasser als Essigsäure vorfinden und so das Reactionsbild verändern würde. Wir verwendeten zu diesem, wie zu allen folgenden Versuchen kurz vorher mit vorgelegtem Chlorcalciumröhrchen destillirtes Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 137 bis 138°.

Die Einwirkung war eine heftige und von starker Wärmentwicklung begleitet, so dass Kühlung mit Eis nothwendig war. Es bildete sich innerhalb 12 Stunden ein weißes, festes Additionsproduct, welches unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt wurde. Hierbei trat lebhaftere Entwicklung von Äthan ein und schieden sich reichliche Mengen von Zinkhydroxyd aus.

Der Kolbeninhalt wurde mit Siedeaufsatz destillirt, wobei bei circa 80° ein gelbliches Öl übergieng. Das weiterhin überdestillirende Wasser führte noch Öltropfen mit sich und wurde nach dem Abheben derselben immer zur Hälfte abdestillirt, so dass wir schließlich aus der concentrirten wässerigen Lösung den Rest des Öls durch Aussalzen mit Pottasche gewinnen konnten. Das gelbliche Öl wurde mit Chlorcalcium getrocknet und gieng beim Destilliren constant bei 80 bis 81° über. Das Destillat war farblos, von charakteristisch ketonartigem Geruch, gab eine gut krystallisierende Bisulfitverbindung und noch in starker Verdünnung deutliche Jodoformreaction.

Specifisches Gewicht = 0.82.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2758 g Substanz gaben 0·6670 g CO₂ und 0·2805 g H₂O.

Daraus berechnet sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ O
C	66·41	66·60
H	11·20	11·10

Es erscheint somit das Reactionsproduct als CH₃·CO·C₂H₅, das ist Methyläthylketon erwiesen.

Die nach dem erstmaligen Abdestillieren im Kolben zurückbleibende, reichlich Zinkhydroxyd enthaltende Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und unter Wasserersatz destilliert, um so eine etwa gebildete flüchtige Säure zu erhalten. Das stark sauer reagierende Destillat wurde mit Kalilauge titriert. Eine qualitative Untersuchung (Esterbildung, Kakodylreaction) wies auf Essigsäure, was auch die quantitative Analyse des Silbersalzes bestätigte:

0·9449 g Substanz gaben 0·6057 g Ag, entsprechend 64·67% Ag (theoretisch 64·67%).

Die Titration ergab 3·946 g Essigsäure.

Die bei der Zersetzung mit Wasser aufgefangene Menge Äthan wurde bei 749 mm Druck und 19° Temperatur zu 6279 cm³ bestimmt. Auf 760 mm Druck und 0° Temperatur reducirt war das Quantum gleich 5900 cm³, entsprechend 7·91 g Äthan.

Die Ausbeute an Keton betrug 4·87 g.

Aus diesen Daten ergab sich beim Vergleich mit oben aufgestellten Reaktionsgleichungen Folgendes:

	Reactions- gleichung I.	Reactions- gleichung II.	Gefunden
Äthan	5·54 g	7·72 g	7·91 g
Keton	10·10	5·08	4·87
Essigsäure...	—	4·23	3·94

Bei der Berechnung der Äthanmenge musste berücksichtigt werden, dass sowohl nach Gleichung I. der Überschuss von 2·7 g Zinkäthyl, als auch nach der Gleichung II. das zweite Molecül Zinkäthyl bei der Zersetzung mit Wasser Äthan entwickeln, deren Summe, vermehrt um die aus der eigentlichen Reaction hervorgegangenen Mengen Äthan, oben angeführte Gewichte vorstellen.

Da nach Gleichung I. die Bildung von Essigsäure überhaupt ausgeschlossen ist, und die gefundenen Zahlen mit den theoretischen nach II. befriedigend übereinstimmen, ist dieser Reactionsverlauf der wahrscheinlichste.

Immerhin lag die Vermuthung nahe, dass durch die Bildung des festen Reactionsproductes ein Theil des Anhydrides eingehüllt und so der Einwirkung des Zinkäthyls entzogen würde, was somit bei der Wasserzersetzung die Bildung von Essigsäure verursacht haben könnte. Um diese etwaige Täuschung zu vermeiden, stellten wir folgenden Versuch an.

Zweiter Versuch.

Wir brachten wieder Zinkäthyl und Essigsäureanhydrid in demselben Gewichtsverhältnis, wie beim I. Versuch, also 1 Molecül Anhydrid auf 2 Molecüle Zinkäthyl, in einem starkwandigen Rundkolben zusammen, fügten jedoch, um das Festwerden der Reactionsmasse zu verhüten, 20 g Äther hinzu, welcher durch zwanzigmaliges Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol und durch wiederholtes Destillieren über Natrium vom Wasser befreit worden war.

Der Kolben wurde, mit einem paraffinierten Kork verschlossen, durch zwei Monate stehen gelassen. Öfteres Durchschütteln begünstigte die Reaction, welche sich durch ausgeschiedenes Additionsproduct äußerte.

Die Weiterbehandlung desselben nach der Wasserzersetzung und dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers erfolgte genau wie beim I. Versuch. Die gefundenen Mengen Äthan und Essigsäure, sowie die Ausbeute an Keton, zeigten noch größere Übereinstimmung mit den theoretischen Mengen nach Gleichung II.

Dritter Versuch.

Um endgiltig festzustellen, dass die Reaction nach Gleichung II. mit äquimolecularen Mengen verlaufe, führten wir einen Versuch unter folgenden Gewichtsverhältnissen durch:

10 g Zinkäthyl wurden mit 8·3 g Essigsäureanhydrid, d. i. 1 Molecül auf 1 Molecül in derselben Art wie beim I. Versuch in Reaction gebracht. Die Resultate waren folgende:

Äthan: gemessen bei $p = 749 \text{ mm}$ $t = 19^\circ$: 2146 cm^3 ,
reduciert auf p_{760} $t_0 = 1978 \text{ cm}^3$, entsprechend $2\cdot651 \text{ g}$ Äthan
(theoretisch $2\cdot44 \text{ g}$ Äthan).

Keton: $5\cdot214 \text{ g}$ (theoretisch $5\cdot85 \text{ g}$).

Essigsäure: $4\cdot428 \text{ g}$ (theoretisch $4\cdot88 \text{ g}$).

Die Übereinstimmung dieser Resultate mit den theoretischen Zahlen ergibt die einwandfreie Giltigkeit der Gleichung II. für diese Reaction, während Saytzeff irrthümlicherweise, wahrscheinlich in Nichtbeachtung der quantitativen Verhältnisse, den Reactionsverlauf nach der eingangs citierten Gleichung annimmt.

b) Buttersäureanhydrid.

Mit Rücksicht auf die Ergebnisse bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid verwendeten wir hier die beiden Körper im Verhältnisse von 1 Molecül auf 1 Molecül.

Wir brachten 13 g Buttersäureanhydrid (dargestellt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf buttersaures Natrium, Siedepunkt 192 bis 193°) und 10 g Zinkäthyl zusammen und schüttelten durch vier Tage gut um, wobei sich eine rein weiße, gelatinöse Masse bildete. Um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, wurde im Wasserbad auf circa 40° erhitzt und nach einiger Zeit unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt, bis die lebhaft Gasentwicklung aufhörte. Das Äthan wurde aufgefangen und gemessen. Der Kolbeninhalt wurde durch mehrere Tage hindurch im Schacherlapparat ausgeäthert; der Extract lieferte nach dem Trocknen und dem Abdunsten des Äthers ein farbloses, stark ketonartig riechendes Öl vom Siedepunkt 121 bis 124° .

Die Verbrennung ergab:

0·3145 g Substanz lieferten 0·8268 g CO₂ und 0·3436 g H₂O.

Daraus berechnen sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O
C	71·69	72·0
H	12·14	12·0

Der Körper gab ferner eine deutlich krystallisierende Bisulfidverbindung, was mit den Resultaten der Verbrennung die Identität des Reactionsproductes mit dem Äthylpropylketon C₂H₅·CO·C₃H₇ (3-Hexanon) feststellt.

Die extrahierte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure zur quantitativen Bestimmung der Buttersäure destilliert. Die Säure wurde der Menge nach durch Titration bestimmt und als Buttersäure durch die Analyse des gut krystallisierenden Silbersalzes nachgewiesen.

Die quantitative Silberbestimmung ergab:

0·9427 g Substanz lieferten 0·5227 g Ag, entsprechend 55·385% Silber (theoretisch 55·39%).

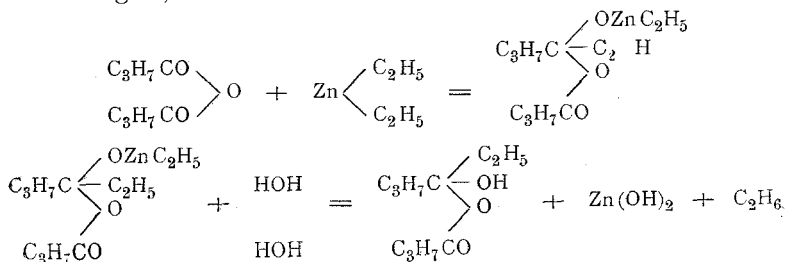
Die Mengen der Reactionsproducte waren folgende:

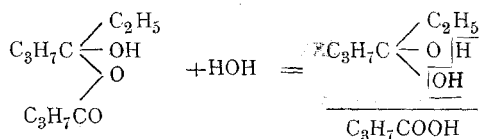
Äthan: gemessen (bei $p=735\text{ mm}$, $t=18^\circ$) = 1990 cm³,
reduciert = 1813 cm³, entsprechend 2·43 g Äthan (theoretisch = 2·44 g).

Keton: gefunden 7·7 g (theoretisch 8·2 g).

Buttersäure: gefunden 7·04 g (theoretisch 7·2 g).

Somit ergibt sich der Verlauf dieser Reaction, analog den Resultaten der Versuche mit Essigsäureanhydrid, als nach Gleichung II., also 1 Molecül auf 1 Molecül.





II. Einwirkung auf Oxyde.



Darstellung nach Demole, Ann. 173, S. 125.

Wir brachten 4.9 g Äthylenoxyd mit 15 g Zinkäthyl, entsprechend 1 Molecül auf 1 Molecül, im Einschmelzrohr zusammen, das bis zum Zuschmelzen in Kohlensäureschnee gekühlt wurde. Das Äthylenoxyd wurde vorher sorgfältig getrocknet, indem wir es durch eine Röhre mit Natronkalk durchleiteten und dann condensierten.² Auch die Kohlensäure, die wir zur Füllung des Rohres verwendeten, wurde mit Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet, um die Bildung von Zinkhydroxyd durch etwa mitgerissene Feuchtigkeit zu verhindern.

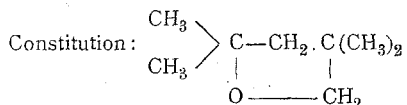
Nach mehrtägigem Stehen in Zimmertemperatur zeigte sich keine Veränderung, denn die beiden Flüssigkeiten, die sich beim Zusammenbringen vermischt hatten, waren vollständig klar geblieben. Wir mussten daher versuchen, durch Erhitzen die Reaction herbeizuführen. Um den bedeutenden Druck, der beim Erhitzen des Äthylenoxyds im Rohr entsteht, theilweise zu compensieren, brachten wir das Rohr in ein weiteres Mantelrohr, in welchem sich Äther befand. Wir erhitzen im Wasserbad durch circa hundert Stunden bis auf 70° und konnten auch dann keine Veränderung bemerken. Nach dem Öffnen der Röhre gelang es uns, beide Substanzen ihrem vollen Gewicht nach durch Destillation wieder zurückzugewinnen.

¹ Hier lag bloß eine ganz kurze Bemerkung in der Arbeit von Pawlinoff (Ber., 17, S. 1968) über zwei Versuche von Kaschirsky und Pawlinoff vor, die leider in der Literatur nicht auffindbar waren. Sie konnte von uns nicht benützt werden, da sie über die Art der angestellten Versuche nichts sagt.

² Roithner, Monatshefte für Chemie, 1894, S. 665.

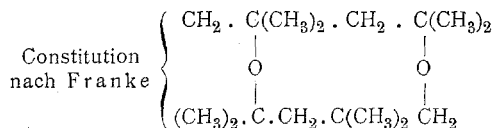
b) Die beiden Oxyde aus dem Isobutyrglykol.¹

1. Niedersiedendes Oxyd (Siedepunkt 123°).



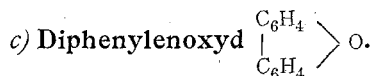
6 g Oxyd, über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, (1 Molecül) auf 6 g Zinkäthyl (1 Molecül) wurden im Einschmelzrohr durch drei Tage auf 170° erhitzt und die Temperatur schließlich auf 200° gesteigert. Es zeigte sich keine Veränderung in der klaren Flüssigkeit und die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt und das Äthan aufgefangen. Seine Menge entsprach dem ganzen Quantum des angewendeten Zinkäthyls. Die wässrige Lösung des Oxyds wurde mit Äther extrahiert und so das Oxyd quantitativ zurückgewonnen.

2. Höhersiedendes Oxyd (Siedepunkt 260°).



8 g Oxyd wurden mit 5 g Zinkäthyl (1 Molecül auf 1 Molecül) ebenso wie das niedersiedende Oxyd im Einschmelzrohr bis 210° erhitzt.

Der Versuch ergab dasselbe negative Resultat.



Darstellung nach Hoffmeister, Ann. 159, S. 191 aus Phenol und Bleioxyd.

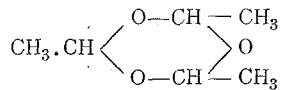
14 g trockenes Diphenylenoxyd wurden mit 12 g Zinkäthyl im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Da eine Veränderung nicht zu bemerken war, wurde mit Wasser zersetzt, mit Äther extrahiert und die nach dem Abdunsten desselben zurückbleibenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Die Schmelz-

¹ Franke. Monatshefte für Chemie, 1896, S. 90.

punktbestimmung und eine Verbrennung derselben bewiesen die Identität des Körpers mit Diphenyloxyd. Wir gewannen circa 13 g unseres Ausgangsproductes zurück.

d) Paraldehyd.

Da nach den letztangeführten Versuchen anzunehmen war, dass Körper mit einem Brücken-O mit Zinkäthyl nicht reagieren, so war auch beim Paraldehyd, vorausgesetzt, dass demselben die wahrscheinliche, jedoch nicht sicher festgestellte Constitutionsformel:

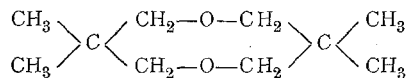


zukomme und dass keine Rückverwandlung in Aldehyd stattfindet, keine Reaction zu erwarten.

11 g Paraldehyd, den wir durch Destillation von Spuren Aldehyds befreit hatten, wurden mit 10 g Zinkäthyl im Einschmelzrohr zuerst durch einige Tage im kochenden Wasserbad und, da keine Reaction zu bemerken war, im Ofen auf 170° erhitzt. Auch dann trat keine Veränderung ein; die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck, und wir konnten nach der Zersetzung mit Wasser und Extraction mit Äther den Paraldehyd quantitativ zurückgewinnen.

Dieses negative Ergebnis entspricht somit unseren Voraussetzungen und ist außerdem interessant, weil es zeigt, dass unter diesen Versuchsbedingungen eine Aufspaltung des polymeren Molecüls nicht stattfindet.

Schließlich weisen wir noch auf den gleichzeitig mit den vorliegenden Untersuchungen unternommenen Versuch¹ der Einwirkung von Zinkäthyl auf das Oxyd:

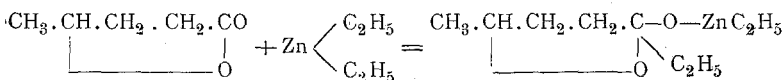


hin, welcher ebenfalls negativ verlief.

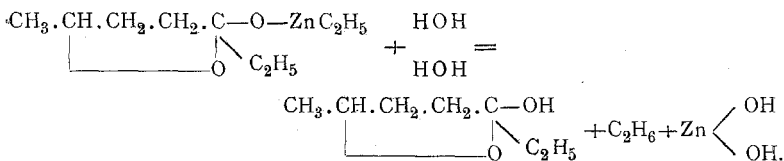
¹ Fischer und Winter, Monatshefte für Chemie, 1900.

III. Einwirkung auf Lactone.

Nach der bisher beobachteten Art der Einwirkung erschien folgende Reaction möglich. Zum Beispiel für das Valerolacton:



Bei der Zersetzung mit Wasser:



Wir begannen unsere Versuche mit dem Valerolacton, weil die Darstellung desselben vergleichsweise am leichtesten ist.

a) Valerolacton.

Darstellung nach Fittig und Neugebauer (Ann., 227, S. 100) aus Lävulinsäure durch Reduction in alkalischer Lösung. Wir machten hiebei die Erfahrung, dass selbst nach vierwöchentlichem Extrahieren der wässrigen Lösung noch erhebliche Mengen Lacton in den Äther giengen. Auch mussten wir bei der Zersetzung des γ -oxyvaleriansauren Natriums statt der Salzsäure der Vorschrift Schwefelsäure anwenden, da wir die Erfahrung machten, dass trotz sorgfältiger Reinigung mit Pottasche das Lacton noch Spuren von Salzsäure energisch zurückhält, die eine Reaction mit Zinkäthyl vortäuschten. Das Lacton wurde stets mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Erster Versuch.

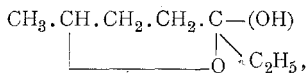
Da eine lebhafte Reaction der beiden Körper möglich war, verwendeten wir den bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid beschriebenen Apparat. Wir brachten 7·8 g Valerolacton und 10 g Zinkäthyl (1 Molecül auf 1 Molecül) im Kolben zusammen, konnten jedoch nach mehrtägigem Stehen keine Reaction bemerken. Der Kolbeninhalt wurde daher in einer Kohlensäureathmosphäre rasch in ein Einschmelzrohr gebracht und

im Ofen allmählich erhitzt. Bei circa 50° jedoch explodierte die Röhre unter sehr starker Detonation.

Der Versuch wurde noch zweimal gleichfalls im Einschmelzrohr wiederholt und beide Male kam es bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zur Explosion. Daraus schlossen wir, dass sich beim Erwärmen ein Gas entwickle, dessen Druck die sorgfältig zugeschmolzenen Röhren zertrümmerte.

Zweiter Versuch.

Zur genaueren Beobachtung erhitzten wir Lacton und Zinkäthyl in demselben Gewichtsverhältnis im Kolben, der mit Rückflusskühler und mit Gasableitungsrohr versehen war, im Wasserbad vorsichtig bis auf 80°, wobei sich ein fester Reaktionskörper ausschied. Da wir jedoch beim stärkeren Erhitzen eine lebhaft Gasentwicklung und eine Verfärbung der Masse beobachteten, unterbrachen wir das Erwärmen, weil die Annahme nahelag, dass sich das Additionsproduct zersetze. Das Gas war brennbar und hatte äthanartigen Geruch. Indes war die Bildung von Äthylen nicht ausgeschlossen; es addierte jedoch nicht Brom. Der Kolbeninhalt wurde nun unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt. Auffallend war der Umstand, dass sich hierbei mehr Äthan entwickelte, als nach der vorausgesetzten Reaktionsgleichung möglich war. Auch gieng die Wasserzersetzung nicht wie sonst glatt vor sich, sondern einige zusammengeballte Theilchen blieben unangegriffen. Wir erhitzten daher durch einige Minuten unter Schütteln bis zum Sieden und erhielten so einen gleichmäßig vertheilten Niederschlag. Um eine allenfalls entstandene organische Zinkverbindung (etwa des Körpers:



der vielleicht sauren Charakter haben konnte), zu zerlegen, erhitzten wir durch kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich alles klar gelöst hatte. Nach dem Erkalten schied sich eine dünne Ölschichte an der Oberfläche ab, welche einen sehr starken, pfefferminzartigen, ketonähnlichen Geruch hatte. Wir hoben das Öl ab und extrahierten die wässerige Lösung

mit Äther. Nach dem Abdunsten hinterblieb ein intensiv riechendes Öl, welches trotz wiederholtem Fractionieren und Trocknen keinen constanten Siedepunkt zeigte. Es gieng von 167 bis 207°, dem Siedepunkt des Valerolactons, über, was vermuthen ließ, dass es durch unverändert gebliebenes Valerolacton verunreinigt sei. Um dies zu entfernen, schüttelten wir wiederholt mit Natronlauge, konnten jedoch nach jedesmaliger Behandlung aus dem Siedepunkt und der Elementaranalyse ersehen, dass wir noch immer keinen einheitlichen Körper vor uns haben.

Nachstehende Tabelle gibt darüber eine Übersicht:

Nr.	Siedepunkt	Kohlenstoff	Wasserstoff
I	190—204°	59·53	8·11
II	190—200	60·66	7·96
III	170—192	61·99	9·00
IV	170—190	63·07	9·94
V	182—186	63·29	9·01
VI	176—186	63·52	9·51
VII	170—178	68·03	9·85
VIII	167—169	69·86	10·81
IX	167—169	69·36	10·40

Es wurde jedesmal die Hauptfraction analysiert.

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass wir erst nach der siebenten Behandlung mit Natronlauge zu einem Körper gelangten, der innerhalb zweier Grade siedete und auch nach nochmaliger Reinigung sich weder im Siedepunkt noch in der Zusammensetzung wesentlich veränderte.

Der ketonartige Geruch unseres Öls, sowie der Umstand, dass es mit Bisulfit reagierte, schienen auf ein etwa gebildetes ungesättigtes Keton von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$ hinzuweisen.

Indes musste sich unsere Annahme bei folgender vergleichenden Übersicht als unhaltbar erweisen.

Körper	Formel	Kohlenstoff	Wasserstoff
Valerolacton	$C_5H_8O_2$	60·0	8·0
Ungesättigtes Keton	$C_7H_{12}O$	75·0	10·7
Reactionsproduct	?	69·36	10·4

Daraus ist ersichtlich, dass die Verunreinigung unseres Öls thatsächlich durch Valerolacton verursacht war, da sich nach jedesmaliger Behandlung mit Natronlauge der Siedepunkt und der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von denen des Lactons gleichmäßig entfernten. Überdies wurde das auch dadurch bewiesen, dass wir die zum Schütteln verwendete Lauge mit Schwefelsäure erhitzen und mit Wasserdampf destillierten. Im Destillat konnte Valerolacton nachgewiesen werden, indem wir mit feuchtem Silberoxyd kochten und so das Lacton in oxyvaleriansaures Silber überführten. Eine Silberbestimmung des gut krystallisierenden Salzes ergab oxyvaleriansaures Silber.

Aber auch die zu den Verbrennungen VIII. und IX. verwendeten am öftesten gereinigten Partien des Öls, deren Reinheit wohl unzweifelhaft war, wiesen in ihrer Zusammensetzung einen solchen Unterschied von der der Körper $C_7H_{14}O_2$ und $C_7H_{12}O$ auf, dass diese nicht weiter in Betracht kamen.

Wir mussten also an einen anderen Verlauf der Reaction denken und wiederholten daher den Versuch.

Dritter Versuch.

Wieder konnten wir constatieren, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfindet, beobachteten aber, dass gleichzeitig mit der Ausscheidung eines festen Körpers beim Erwärmen sich constant Äthan entwickle. Wir erhitzen durch zwei Tage im kochenden Wasserbad und schließlich im Ölbad bis auf 120° , bis die Gasentwicklung aufhörte. Der Kolbeninhalt hatte sich in eine gallertartige dunkelrothe Masse verwandelt, die mit Wasser nur sehr schwach reagierte und

beim Erhitzen mit Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gieng und Öl abschied. Bei der Extraction mit Äther erhielten wir das Öl nach der Reinigung in besserer Ausbeute, als bei dem vorhergehenden Versuch. Der Siedepunkt war diesmal constant zwischen 167 und 169°.

Die beiden Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0·1646 g Substanz gaben 0·4221 g CO₂ und 0·1617 g H₂O.

Daraus in 100 Theilen:

$$C = 69\cdot9 \quad H = 10\cdot9.$$

II. 0·3150 g Substanz gaben 0·8018 g CO₂ und 0·2928 g H₂O.

Daraus in 100 Theilen:

$$C = 69\cdot41 \quad H = 10\cdot33.$$

Der neue Körper konnte vielleicht aus dem Valerolacton allein bei Gegenwart von Zinkäthyl entstanden sein. Die nächstliegende Annahme war, dass sich zwei Molecüle Valerolacton unter Wasseraustritt vereinigt hatten, wobei das Zinkäthyl als wasserentziehendes Mittel wirkte und eben durch das entstehende Wasser in Äthan und Zinkhydroxyd zerlegt wurde. Eine ähnliche Reaction ist aus einer Arbeit von Fittig und Rasch¹ bekannt, die Valerolacton mit Natriumäthylat zusammenbrachten und so durch Wasserentziehung zwei Molecüle Lacton vereinigten; daraus erhielten sie durch einige später beschriebenen Operationen einen Körper, den Fittig Dimethyloxeton nannte, und der in seiner Zusammensetzung, seinem Siedepunkte, Geruch und Aussehen vollständig mit unserem Reactionsproduct übereinstimmt. Fittig gibt folgende Analysenresultate an:

	Fittigs Analysen		Unsere Analysen		Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₂
	I.	II.	I.	II.	
C	68·97	69·27	69·90	69·41	69·23
H	10 30	10 28	10·90	10·33	10·25

¹ Ann., 256, S. 130.

Fittig gibt den Siedepunkt mit $169 \cdot 5^\circ$ (i. D.), Volhard,¹ der den Körper auf anderem Wege erhielt, mit 167 bis 169° (uncorr.) an. Wir fanden ebenfalls 167 bis 169° (uncorr.).

Die Identität unseres Körpers mit Dimethyloxeton wird durch die folgenden Reactionen bewiesen:

1. Das Verhalten gegen Natriumbisulfit stimmt mit dem von Fittig beobachteten vollständig überein: »Das Öl löst sich in einer concentrirten Natriumbisulfitlösung bei starkem Umschütteln langsam zu einer trüben dickflüssigen Masse auf«.

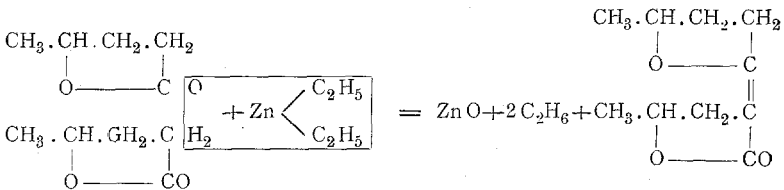
2. Mit ammoniakalischem Silbernitrat liefert es, wie dort, nach Zusatz von einem Tropfen Natronlauge einen sehr deutlichen Silberspiegel.

3. Verhalten gegen Brom. Zu der Schwefelkohlenstofflösung ließen wir Brom in Schwefelkohlenstoff unter Köhlen in einer Kältemischung zutropfen. Es trat Entfärbung ein, jedoch schon beim ersten Tropfen deutliche Bromwasserstoffentwicklung; beim Abdunsten hinterblieb eine schmutzige rothbraune Masse. Genau ebenso beschreibt Fittig die Einwirkung von Brom auf das Dimethyloxeton.

4. Löslichkeitsverhältnisse. Es ist mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in jedem Verhältniß mischbar, in Wasser nicht ganz leicht löslich.

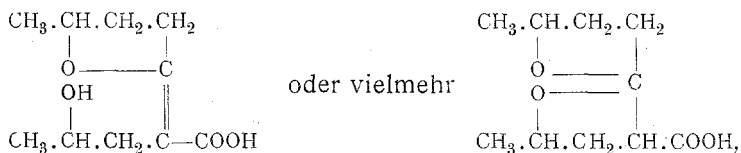
5. Der Geruch stimmt mit dem angegebenen, angenehm terpeninartigen überein; auch ist das Öl eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Das Dimethyloxeton dürfte sich in ähnlicher Weise, wie bei Fittig, bei uns folgendermaßen gebildet haben:

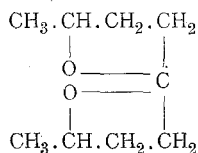


Dieser Körper, das Divalolacton, mit Wasser und Zinkhydroxyd (bei Fittig mit Ätznatron) gekocht, gibt durch Wasseranlagerung Divalonsäure:

¹ Ann., 267, S. 91.



die dann beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure abspaltet und in das Dimethyloxeton übergeht:



Um diesen Reactionsverlauf einwandfrei zu beweisen, stellten wir einen neuerlichen Versuch an in der Absicht, das Zwischenproduct, die Divalonsäure, zu fassen.

Vierter Versuch.

Wir brachten 10 g Zinkäthyl mit 8 g Lacton zusammen und erhitzen durch 18 Stunden, zuerst im Wasserbad und dann im Ölbad bis auf 110°. Die rothbraune, fluorescierende, gallertige Masse löste sich etwas in Wasser; mit Salzsäure wurde das Divalolacton freigemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten erhielten wir 4 g Divalolacton als zähflüssiges Öl. Dieses wurde mit 2 g Ätznatron in 20 g Wasser durch 10 Stunden im kochenden Wasserbad zur Lösung gebracht, um die Wasseranlagerung zu bewirken. Dann wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Divalonsäure schied sich sofort krystallinisch ab, wurde abfiltriert und die wässrige Lösung noch mit Äther extrahiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir die Säure in weißen kleinen Krystallen, die den richtigen Schmelzpunkt von 129° zeigten.

Die Analyse des gut krystallisierenden Silbersalzes ergab: 0·8715 g Substanz gaben 0·3056 g Ag, entsprechend 35·06% Ag (theoretisch für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Ag} = 35\cdot18\%$).

Wir hatten also thatsächlich Divalonsäure bekommen.

b) Butyrolacton.

Die Darstellung des Butyrolactons erfolgte zuerst nach der Vorschrift von Chanlaroff¹ durch Säurespaltung des Oxäthyl-essigesters. Da dieses Verfahren jedoch geringe Ausbeuten liefert, versuchten wir das von Fichter und Herbrand² angegebene Verfahren der Reduction des Bernsteinsäureanhydrids, mussten jedoch wegen der noch geringeren Ausbeute auf das erstere zurückgreifen.

7 g Lacton wurden mit 10 g Zinkäthyl zusammengebracht. Da selbst nach 14tägigem Schütteln in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde erwärmt, wobei sich sofort Gasentwicklung zeigte. Wir nahmen daher einen ähnlichen Reactionsverlauf wie beim Valerolacton an und behandelten nach den diesbezüglichen Erfahrungen weiter. Nach 18stündigem Erhitzen bis auf 120° wurde zuerst mit Natronlauge gekocht, dann mit Schwefelsäure angesäuert und solange erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte.

Es wurde mit Äther extrahiert und hinterblieben circa 4 g eines charakteristisch terpentinantig riechenden Körpers, der mit Natronlauge gereinigt constant zwischen 157 bis 159° (uncorr.) überging. Auch dieser gab den deutlichen Silberspiegel.

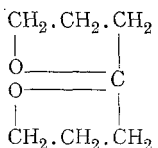
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1911 g Substanz gaben 0·4578 g CO₂ und 0·1597 g H₂O.

Daraus für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₂
C	65·34	65·62
H	9·29	9·36

Wir hatten also das dem Butyrolacton entsprechende Oxeton:



erhalten.

¹ Ann., 226, S. 325.

² Berl. Ber., 29 II, S. 1192.

c) Phtalid.

Darstellung nach Wislicenus¹ durch Reduction des Phtalsäureanhydrids.

Wir brachten 10 g Zinkäthyl mit 11 g Phtalid (1 Molecül auf 1 Molecül) im Kolben zusammen, ohne nach längerem Stehen und selbst bei Erwärmung eine Reaction wahrnehmen zu können. Wir füllten daher rasch in ein Einschmelzrohr ein und erhitzen durch zwei Tage bis auf 170°.

Obzwar sich der Inhalt dunkel gefärbt hatte, konnten wir doch nach der Wasserzersetzung und Extraction mit Äther fast quantitativ unser Abgangsproduct zurückerhalten, wovon wir uns durch Siedepunktbestimmung und Verbrennung überzeugten.

Durch die Beobachtung dieser Reactionen wurde unzweifelhaft festgestellt, dass das Brücken-O unter keiner Bedingung als Angriffsstelle für Zinkäthyl dienen könne, sodass das Ausbleiben der Reaction bei sauerstoffhaltigen Körpern wohl auf eine derartige Sauerstoffbindung hinweist. Dieses Verfahren kann also zu einem Constitutionsbeweis einwandfrei benützt werden. Die Thatsache, dass die Säureanhydride nur mit der einen CO-Gruppe reagieren, ist bei so symmetrisch gebauten Körpern immerhin auffallend. Indes wurde beispielweise beim Chlorieren von Äthyläther von Lieben eine ähnliche Erscheinung des unsymmetrischen Einwirkens beobachtet. Es scheint eben die Symmetrie der Constitution gleich beim Beginn der Reaction gestört zu werden.

Wir erfüllen zum Schlusse eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren hochverehrten Lehrern Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die Rathschläge und die Unterstützung, die sie uns im Verlaufe unserer Arbeit zutheil werden ließen, unseren allerwärmsten Dank aussprechen.

¹ Berl. Ber., 17, S. 2181.