

Über Äthylierung von Aceton

von

Ernst Zerner.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie des Prof. A. Haller an der
Universität Paris.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1911.)

In einer Reihe von Arbeiten wurde im hiesigen Laboratorium durch A. Haller und seine Mitarbeiter und Schüler gezeigt, daß bei der Einwirkung von Natriumamid und Halogenalkyl auf Ketone, welche noch mindestens an einem der mit der Carbonylgruppe verbundenen Kohlenstoffatome einen freien Wasserstoff enthalten, Alkylderivate dieser Ketone entstehen. So haben insbesondere vor kurzem Haller und Bauer² eine Reihe von Methyl- und gemischten Methyl- und Äthylderivaten des Acetons auf diesem Wege dargestellt. Bei all diesen Reaktionen hat sich gezeigt, daß die Leichtigkeit, mit welcher die Alkylierung statthat, mit der Molekulargröße des einzuführenden Alkyls abnimmt, eine Regel, von der nur die Allylgruppe eine bemerkenswerte Ausnahme macht. Es schien nun interessant, zu versuchen, ob man die ganze Reihe der Äthyl-derivate des Acetons nach diesem Verfahren glatt bereiten könne, was umso wünschenswerter erschien, als diese Derivate teils noch gänzlich unbekannt, teils, zumindest vom Dipropylketon aufwärts, nur schwierig und in komplizierter Weise herstellbar waren. Ich bin daher über Aufforderung des Prof. Haller an die Ausführung dieser Aufgabe gegangen.

¹ Kurze Mitteilung hierüber *Compt. rend.*, 152, 1599 (1911).

² *Compt. rend.*, 150, 582—589 (1909); 150, 661—667 (1909).

Zunächst wollte ich vom Aceton selbst ausgehen, obwohl von vornherein zu befürchten war, daß eine glatte Reaktion sich nicht einstellen werde. Denn durch mehrere Forscher¹ ist festgestellt worden, daß das Aceton unter dem Einflusse von Natriumamid eine Reihe von Kondensationsprodukten liefert, aus denen insbesondere Isophoron in recht günstiger Ausbeute erhalten werden konnte. Leider konnte ich trotz Arbeitens in stark verdünnter ätherischer Lösung nicht zum gewünschten Ziel gelangen. Bei der Einwirkung von Natriumamid und Bromäthyl auf Aceton unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie weiter unten für die Darstellung der Äthylderivate beschrieben sind, erhält man fast ausschließlich Kondensationsprodukte, deren Bildung unabhängig vom Bromäthyl statthat.

Ich beschloß daher; zumal die ersten Glieder der Reihe, das Mono- und Diäthylaceton genauestens bekannt und leicht zugänglich sind, von letzterem (Dipropylketon) auszugehen. Ich habe es mir zum größten Teile nach der vorzüglichen Methode von Senderens² aus Buttersäure bereitet.

Auch hier verliefen die ersten Versuche, die in Äther angestellt waren, negativ, allerdings in ganz anderer Richtung als beim Aceton: ich erhielt mein Ausgangsmaterial unverändert zurück neben sehr wenig höher siedenden Substanzen. Das beweist wiederum, daß die Einführung der Äthylgruppe erheblich schwieriger statthat als die der Methylgruppe; denn bei der Darstellung der analogen Methylderivate haben Haller und Bauer³ mit gutem Erfolge in ätherischer Lösung gearbeitet. Weiters zeigte sich, daß man beim Arbeiten mit Jodäthyl noch relativ günstigere Resultate erzielte als mit Bromäthyl. Ich habe daher schließlich in Benzollösung in folgender Weise gearbeitet.

Etwas über ein Mol feinst gepulvertes Natriumamid wird in trockenes Benzol eingetragen, hiezu eine Lösung von einem Mol Dipropylketon in etwa dem gleichen Volum Benzol zu-

¹ Freund und Speyer, Berl. Ber., 35, 2321—2322 (1902); D. R. P. 134892, Cbl. 1902, II, 1164. Titherley, Proc. Chem. Soc., 18, 186—187 (1902), Cbl. 1903, I, 27.

² Compt. rend., 148, 928 (1909).

³ L. c.

tropfen gelassen und gleichzeitig auf dem Wasserbad angeheizt. Nach kurzem Erwärmen beginnt die Ammoniakentwicklung, die Flüssigkeit färbt sich lichtgelb und das Natriumamid verwandelt sich in eine schwammige Masse, ohne in Lösung zu gehen. Ist alles Keton eingetragen, so wird noch 3 bis 4 Stunden gekocht, was genügt, um den größten Teil des Ammoniaks zu verjagen; es ganz zu vertreiben, gelingt nicht. Dann wird eine benzolische Lösung von einem Mol Jodäthyl gleichfalls tropfenweise zufließen gelassen und, wenn alles eingeflossen ist, noch zirka eine Stunde gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit ist nunmehr milchig weiß von dem gebildeten Natriumjodid. Dann wird erkalten gelassen, vorsichtig das stets vorhandene unverbrauchte Natriumamid mit Wasser zersetzt, die Benzollösung abgehoben, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand wiederholt fraktioniert. Dabei erhält man außer Dipropylketon eine bei $174\cdot5$ bis $175\cdot5^\circ$ siedende Flüssigkeit (Triäthylaceton) neben wenig höher siedenden Substanzen und einer ganz geringen Menge von Zersetzungsprodukten.

Die Ausbeute bei der Reaktion ist ausgezeichnet; nur ist es erforderlich, die Operation mehrmals zu wiederholen, da man etwa die Hälfte des Dipropylketons unverändert zurückerhält. Glücklicherweise sind, wie erwähnt, die bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukte höchst unbedeutend, so daß man endlich nahezu die theoretische Ausbeute erreichen kann. Selbstverständlich bereitet die Trennung der homologen Ketone große Schwierigkeiten; jedoch bin ich durch oftmaliges Fraktionieren mit einem Vigreux'schen¹ Fraktionieraufsatz gut zum Ziele gelangt. Auch war es bloß nötig, jedes in Betracht kommende Keton einmal rein darzustellen; zur Bereitung der höheren Homologen können die noch vorhandenen Mischfraktionen einfach weiter verarbeitet werden.

Die weiter unten angeführten Ketone sind sämtlich mit Wasser nicht mischbar. Ihr Geruch ist campherähnlich. Der Fruchtgeruch des Dipropylketons ist den höher molekularen

¹ Bull. Soc. Chim., 31 (3), 1116 (1904).

Derivaten nicht eigen; nur das Hexaäthylacetone zeigt merkwürdigerweise deutlichen Apfelgeruch. Die den Ketonen entsprechenden Alkohole riechen scharf und pfefferminzartig.

Das Triäthylacetone (Diäthylmethylpropylketone) siedet, wie erwähnt, bei 174.5 bis 175.5° (741 mm).¹ Es ist vielleicht bereits von Geüther und Frölich² bei Einwirkung von Kohlenoxyd in der Hitze auf ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriumacetat, einer sehr komplizierten Reaktion, erhalten worden. Diese Autoren haben zwar eine gut stimmende Analyse des Körpers ausgeführt, ihn aber keinesfalls in zureichender Reinheit besessen; sie geben als Siedepunkt 180 bis 190° an.

0.1625 g Substanz gaben 0.4523 g Kohlensäure und 0.1883 g Wasser.

In 100 Teilen:	Berechnet für	
	Gefunden	$C_9H_{18}O$
C	75.90	76.06
H	12.87	12.68

Zur Reduktion wurden 8 g (8 Mol) Natrium in großen Stücken mit einer Lösung von 6 g (1 Mol) Triäthylacetone in 80 g nahezu absolutem Alkohol übergossen und, als die Wasserstoffentwicklung minder lebhaft zu werden begann, noch bis zum vollständigen Verschwinden des Natriums unter Rückfluß gekocht. Die nicht ganz erkaltete Lösung wurde mit Kohlensäure neutralisiert und mit Wasser versetzt. Nach dem Abfraktionieren des Alkohols wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und zunächst am Wasserbad, dann im Vakuum destilliert. Man erhält eine unter 10 mm bei 80 bis 81° siedende Flüssigkeit, die den Triäthylisopropylalkohol darstellt.

0.1586 g Substanz gaben 0.4333 g Kohlensäure und 0.1968 g Wasser.

In 100 Teilen:	Berechnet für	
	Gefunden	$C_9H_{20}O$
C	74.52	75.00
H	13.80	13.89

¹ Mit Einrechnung einer Korrektur von 2.5° für den herausragenden Faden.

² Ann. 202, 311 (1880).

Bei dem Versuch, das Phenylurethan herzustellen, ging mir leider durch einen Unglücksfall der Alkohol verloren und ich mußte mangels weiteren Materials von einer Wiederholung des Versuches absehen.

Ein Oxim auf glatte Art zu bereiten, wollte mir nicht gelingen. Ich habe daher das Triäthylaceton mit etwa der anderthalbfachen äquivalenten Menge von Crismer'scher Doppelverbindung¹ und absolutem Alkohol im Einschmelzrohr durch 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der mineralische Niederschlag wurde dann abfiltriert und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand bestand aus Krystallen, die auf der Tonplatte von dem anhaftenden unveränderten Triäthylaceton befreit wurden. Sie waren in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich und krystallisierten aus Ligroin in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Dieser Körper scheint das Oxim des Triäthylacetons zu sein; dafür spricht eine Stickstoffbestimmung, die 8·4% (statt der berechneten 8·92%) Stickstoff ergab. Hingegen lieferten zwei Verbrennungen ganz unbrauchbare, weil zu tiefe Kohlenstoffzahlen, da der Körper eine beträchtliche Menge Asche enthielt, von der ich ihn nicht befreien konnte. Ähnliche Beobachtungen sind ja bekanntlich schon öfters bei der Darstellung von Oximen nach Crismer gemacht worden.

Ein Semicarbazon zu erhalten, gelang überhaupt nicht. Bei nicht langer, ein- bis zweitägiger, Einwirkung trat überhaupt keine Veränderung ein, bei längerer erhielt man wohl einen weißen, in allen Solvenzien mit Ausnahme von Wasser sehr schwer löslichen Körper vom ungefähren Zersetzungspunkt 250°, der jedoch zweifellos nur Hydrazodicarbonamid darstellt.

Die Darstellung des Tetraäthylacetons erfolgte in ganz analoger Weise und unter gleichen Erscheinungen, wie es oben für die Bereitung des Triäthylacetons beschrieben worden ist. Ich habe bei der Fraktionierung nur das symmetrische Tetraäthylaceton isolieren können. Sein unsymmetrisches Isomeres scheint nicht in erheblicher Menge zu entstehen, was

¹ Bull. Soc. Chim. (3), 3, 114 (1890).

sich übrigens mit den in anderen Reihen gemachten Beobachtungen deckt.

Das symmetrische Tetraäthylacetone ist bereits von Ulrich¹ einerseits und Herzig und Zeisel² andererseits bei der Oxydation von Pentaäthylphloroglucin, beziehungsweise Aufspaltung des Dibromtetraäthylphloroglucins mit Lauge erhalten worden. Letztere Autoren, die es zweifellos ganz rein in Händen gehabt haben, geben als Siedepunkt 204·9 bis 205·9° (738·5 *mm*) an. Ich fand in sehr guter Übereinstimmung unter 771 *mm* 206 bis 207·5°. ³ Zum Überfluß habe ich noch eine Analyse ausgeführt:

0·1847 *g* Substanz gaben 0·5249 *g* Kohlensäure und 0·2155 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₁H₂₂O</u>
C	77·51	77·65
H	12·98	12·94

Die Carbonylgruppe des Tetraäthylacetons ist außerordentlich wenig reaktionsfähig. Wie schon die genannten Autoren angegeben haben, ließ sich weder eine Bisulfitverbindung noch ein Oxim oder Phenylhydrazon erhalten. Ich habe das Keton durch 8 Stunden im Einschmelzrohr mit einem Überschuß von Crismer'scher Doppelverbindung und absolutem Alkohol auf 100° erhitzt und es unverändert zurück erhalten. Auch ein Versuch, bei welchem Tetraäthylacetone mit der anderthalbfachen äquivalenten Menge Magnesiumjodäthyl durch 7½ Stunden in Äther gekocht wurde, ergab nach normaler Aufarbeitung, daß das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war.

Hingegen gelingt es glatt, das Keton zu reduzieren. Es wurde in analoger Weise wie beim Triäthylacetone operiert und hierbei der symmetrische Tetraäthylisopropylalkohol erhalten, der unter 13 *mm* bei 99 bis 101° siedet.

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 247 (1892).

² Monatshefte für Chemie, 14, 378 (1893).

³ Mit Einrechnung einer Korrektur von 4° für den herausragenden Faden.

0·1051 g Substanz gaben 0·2945 g Kohlensäure und 0·1341 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{24}O$
C	76·42	76·75
H	14·18	13·95

Zur Darstellung des Phenylurethans wurden äquivalente Mengen von Tetraäthylisopropylalkohol und Phenylisocyanat in trockenem Ligroin durch 24 Stunden unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Diphenylharnstoff abgegossen und das Ligroin abgedunstet. Der Rückstand, der in den üblichen organischen Solvenzien leicht löslich war, zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 72 bis 73°. Wie die Analyse beweist, ist der Körper das gesuchte Phenylurethan.

0·1282 g Substanz gaben 0·3491 g Kohlensäure und 0·1196 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_2N$
C	74·27	74·23
H	10·36	9·97

Das noch unbekanntes Pentaäthylacetone siedet bei 237·5 bis 238·5°¹ (761·2 *mm*), der korrespondierende Pentaäthylisopropylalkohol unter 18 *mm* bei 125 bis 127°.

0·1217 g des Ketons gaben 0·3512 g Kohlensäure und 0·1423 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{26}O$
C	78·70	78·84
H	13·00	13·13

¹ Mit Einrechnung einer Korrektur von 5·5° für den herausragenden Faden.

0·1422 g des Alkohols gaben 0·4044 g Kohlensäure und 0·1816 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{28}O$
C	77·58	78·00
H	14·19	14·00

Da die Herstellung des Phenylurethans in diesem Fall in Ligroinlösung Schwierigkeiten begegnete, habe ich äquivalente Mengen von Pentaäthylisopropylalkohol und Phenylisocyanat auf vorgewärmtem Sandbad aufgekocht und dann langsam unter Umschütteln erkalten lassen. Das Reaktionsprodukt bildete eine feste Masse, aus welcher durch wenig kaltes Benzol der Diphenylharnstoff, der ungelöst blieb, abgetrennt wurde. Der Rückstand der Benzollösung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 71 bis 72°.

0·1368 g Substanz gaben 0·3770 g Kohlensäure und 0·1300 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{33}O_2N$
C	75·16	75·24
H	10·56	10·35

Die Analyse zeigt, daß der Körper das Phenylurethan des Pentaäthylisopropylalkohols darstellt. Überraschend ist die nahezu völlige Koinzidenz der Schmelzpunkte der entsprechenden Tetra- und Pentaäthylderivate. Es wurde daher noch der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Substanzen beobachtet, was eine Depression von 18° ergab. Auch ist das Pentanoch leichter löslich als das Tetraäthylderivat und fällt oft zunächst ölig aus.

Die Einführung der letzten Alkylgruppe begegnet erfahrungsgemäß größeren Schwierigkeiten; infolgedessen wurde die Überführung des Pentaäthylacetons in Hexaäthylaceton in Toluollösung vorgenommen. Das Hexaäthylaceton siedet unzersetzt bei 274 bis 275°¹ (759 mm) und krystallisiert

¹ Mit Einrechnung einer Korrektur von 7·5° für den herausragenden Faden.

spontan zu Tafeln, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 44° schmelzen.

0·1075 g Substanz gaben 0·3126 g Kohlensäure und 0·1254 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O$
C	79·32	79·64
H	12·97	13·28

Der korrespondierende Hexaäthylisopropylalkohol siedet unter 18 mm bei 159 bis 161°. Er wird viel weniger leicht fest als das Keton. Auch durch Abkühlung in Eis-Kochsalzgemisch konnte ich ihn nicht zum Erstarren bringen.

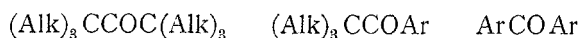
0·1478 g Substanz gaben 0·4274 g Kohlensäure und 0·1876 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{32}O$
C	78·87	78·95
H	14·10	14·08

Das Phenylurethan wurde in gleicher Weise wie beim Pentaäthylderivat bereitet. Es ist jedoch zu einer Charakterisierung nicht geeignet, da es ein nur schwer zu einer butterähnlichen Masse erstarrendes Öl darstellt. Es zu reinigen ist wegen seiner außerordentlich großen Löslichkeit sehr schwierig, zumal es sich stets zunächst ölig abscheidet. Ich habe daher auch von einer Analyse abgesehen.

Nach den von Haller und Bauer¹ gemachten Erfahrungen geben Ketone, die einem der Schemen



entsprechen, mit einem Überschuß von Natriumamid in Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit, wie Benzol, Natriumsubstitutionsprodukte, die durch Wasser in ein Säureamid und einen Kohlenwasserstoff zerlegt werden. So konnten diese

¹ Compt. rend., 148, 127—132 (1909); 150, 660—667 (1909).

Autoren z. B. aus Hexamethylaceton Pivalinsäureamid und Trimethylmethan bereiten. Im Falle des Hexaäthylacetons wäre analogerweise die Bildung von Triäthylacetamid (eventuell Triäthylelessigsäure) und Triäthylmethan zu erwarten gewesen.

Um diese Spaltung durchzuführen, habe ich 15 g Keton mit 12 g (4 bis 5 Mol) feinst gepulvertem Natriumamid in trockenem Toluol durch 6 Stunden gekocht. Eine wesentliche Veränderung war nicht wahrzunehmen. Noch vor dem völligen Erkalten wurde dann tropfenweise Wasser zugesetzt, nach vollkommener Zersetzung des Natriumamids die Toluollösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und das Toluol abdestilliert. Es blieb unverändertes Hexaäthylaceton (über 14 $\frac{1}{2}$ g) zurück. Die angesäuerte wässrige Lösung wurde ausgeäthert, jedoch hinterließ die Ätherlösung nur Spuren eines Öls. Ebenso resultatlos verlief ein in Xylol angestellter Versuch. Um doch zum Ziele zu gelangen, erhitze ich daher in einem Fraktionierkölbchen Hexaäthylaceton direkt mit dem doppelten Überschuß an Natriumamid im Ölbad. Wenn man 200° Innentemperatur erreicht, beginnt eine Zersetzung und es destilliert eine geringe Menge einer Flüssigkeit über, die ihrem an Petroleum erinnernden Geruch nach vielleicht mit dem von Ladenburg¹ dargestellten Triäthylmethan identisch ist. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Quantität nicht aus. Trotz mehrstündigen Erwärmens konnte die Menge des Destillats nicht vermehrt werden. Das im Kolben Zurückgebliebene waren Schmierer, wohl Produkte einer völligen Zersetzung, in denen ich weder Triäthylacetamid noch Triäthylelessigsäure nachweisen konnte. Vielleicht ist es möglich, wenn man die Bedingungen glücklich trifft, dennoch die Reaktion erfolgreich durchzuführen; sicher ist jedoch, daß die Spaltung im Falle des Hexaäthylacetons besonders großen Schwierigkeiten begegnet.

Es erübrigt mir noch, Herrn Prof. Albin Haller und seinem Assistenten Herrn Edouard Bauer für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen im Laboratorium bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

¹ Berl. Ber. 5, 752 (1872).