

Benzoylchlorid unter gutem Umschütteln eingetragen und das Ganze unter Rückfluß etwa 1 Stde. gekocht. Darauf wurde das meiste Benzoylchlorid abdestilliert und der Rückstand in einem Kölben mit niedrigem, weitem Ansatzrohr destilliert. Die über 360° übergehende Fraktion wurde, nachdem sie erstarrt und auf Ton gestrichen war, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Dabei trat im Gegensatz zum oben beschriebenen Isomeren keine Spur von Fluorescenz auf. Der Alkohol wurde nun abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und in die erkalte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Der ausgefallene Körper ist das dem obigen isomere 2(μ)-Phenyl-4-oxy-5-toluoxazol.

0.1018 g Shst.: 0.2778 g CO₂, 0.0153 g H₂O.
 $C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.7, H 4.9.
 Gef. » 74.1, » 5.0

Der Körper bildet schneeweisse Krystalle, die bei der Auflösung in Alkali keine Spur von Fluorescenz zeigen.

480. Helmut Scheibler, Heinrich Ziegner und Emil Peffer: Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Kalium auf Essigester.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Vorgetr. in d. Sitzung am 16. Januar 1922; eingegangen am 6. Oktober 1922.)

Läßt man Kalium auf eine ätherische Lösung von Essigester einwirken, so erhält man die von der Enolform sich ableitende Metallverbindung: den »Kalium-Essigester«, CH₂:C(O C₂H₅).OK. Seine Anwesenheit im Reaktionsgemisch konnte durch Umsetzung mit Halogenacylverbindungen¹⁾ sowie durch Bildung von Keten-acetal bei der Einwirkung von Estern²⁾ nachgewiesen werden.

Beim Studium dieser Umsetzungen fanden wir, daß den erwarteten Reaktionsprodukten stets noch saure Substanzen beigemischt waren, die nur durch Selbstkondensation des Kalium-Essigesters entstanden sein konnten. Sie gingen bei der Aufarbeitung des in Äther suspendierten Reaktionsgemisches durch Eingießen in Wasser als Kaliumsalze mit dunkelbrauner Farbe in die wäßrige Lösung über. Doch auch die abgetrennte ätherische

¹⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 396 [1920].

²⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 792 [1922].

Lösung enthielt noch erhebliche Mengen verhältnismäßig hoch siedender neutraler Substanzen und zwar hatten diese nahezu die gleichen Eigenschaften in den verschiedenen von uns untersuchten Fällen. Wir kamen so zu der Überzeugung, daß auch die neutralen Körper bereits in dem ursprünglichen Reaktionsgemisch enthalten waren. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, die Einwirkungsprodukte von Kalium auf die ätherische Lösung von Essigester einer genauen Untersuchung zu unterziehen. Während die Beschreibung der in der wäßrigen Lösung als Kaliumsalze enthaltenen sauren Substanzen später erfolgen wird¹⁾, soll hier zunächst über die in Äther gelösten neutralen Körper berichtet werden.

Zur Entfernung von geringen Mengen beigemischter Ester und Ketone wurde nach dem Abdestillieren des Vorlaufs zunächst mit konz. Kalilauge bei 80° und dann mit Natriumdisulfit-Lösung geschüttelt. Die so gereinigte Flüssigkeit, die von 120—260° siedete, wurde bei der Destillation in einzelne Fraktionen zerlegt und diese analysiert. Hierbei zeigte es sich, daß sowohl der Kohlenstoff- als auch der Wasserstoff-Gehalt mit steigendem Siedepunkt auf Kosten des Sauerstoff-Gehaltes zunahm. Aus den unter normalem Druck über 200° siedenden Fraktionen konnten die sauerstoff-haltigen Körper durch nochmalige Behandlung mit Natriumdisulfit-Lösung und Destillation über Natrium völlig entfernt werden. Als dann noch von geringen Mengen ungesättigter Körper durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure getrennt worden war, blieb ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen zurück, das von 210—260° siedete.

Die analytische Zusammensetzung der von 210—240° siedenden Anteile entspricht der Formel C₁₂H₂₂, während die über 250° siedende Fraktion auf C₁₂H₂₁ stimmende Werte gibt. Damit steht auch der Siedepunkt in annähernder Übereinstimmung. Da die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe in konz. Schwefelsäure un-

¹⁾ Aus der konz. Lösung schied sich nach längerem Stehen bei Winterkälte ein Kaliumsalz in gelb gefärbten Nadeln ab, das beim Ansäuern eine in farblosen Nadeln krystallisierende saure Substanz vom Schmp. 52° lieferte, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Diacetyl-aceton (F. Feist, A. 257, 276 [1890]; F. Feist und Belart, B. 28, 1817 [1895]) halte. Hervorgehoben sei die gelbe Farbe der alkalischen Lösung, die Reaktion mit Eisenchlorid (anfangs tief himmelblau, dann über farblos und hellrot in dunkelweinrot übergchend), die Bildung schwer löslicher Erdalkali- und Schwermetallsalze und das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung und ammonikalischer Silbernitrat-Lösung.

löslich ist, so kann dieser Anteil keine Olefine enthalten. Ferner spricht der geringe Wasserstoff-Gehalt gegen die Anwesenheit von Paraffinen. Es bleibt nur noch die Möglichkeit, daß die fraglichen Kohlenwasserstoffe aus Benzol-Homologen, aus Mono- oder Poly-Cycloparaffinen bestehen.

In Betracht kommen hier Hexamethyl-benzol $C_{12}H_{18}$, von dem bekannt ist, daß es sich nicht in konz. Schwefelsäure löst, weil es infolge völliger Besetzung der Benzol-Wasserstoffatome durch Methylgruppen keine Sulfonsäure bilden kann, ferner das noch nicht dargestellte Hexamethyl-cyclohexan $C_{12}H_{24}$. Der erhaltenen Kohlenwasserstoff gibt, auch nach der Oxydation mit Silberacetat, weder mit Pikrinsäure noch mit Tetrabrom-*p*-chinon die für Hexamethyl-benzol charakteristischen Molekülverbindungen¹⁾. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß ein Gemisch von Hexamethyl-benzol und von Hexamethyl-cyclohexan vorliegt. Der Formel $C_{12}H_{22}$ entspricht auch das Dodekahydro-diphenyl von Sdp. 227° (unter normalem Druck), doch ist die von O. Wallach²⁾ ermittelte Dichte und das Brechungsvermögen bedeutend höher als die physikalischen Konstanten der betreffenden Fraktion unseres Kohlenwasserstoff-Gemisches. Am nächsten kommen diese den Zahlen, die bei der Untersuchung eines Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{22}$ aus dem amerikanischen Petroleum ermittelt worden sind³⁾.

Vielleicht handelt es sich sowohl dort als auch in unserem Falle um polycyclische Systeme ähnlich wie bei dem von O. Döbner⁴⁾ aus β -Vinyl-acrylsäure mit Bariumhydroxyd erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{12} , den R. Willstätter⁵⁾ als Tricyclo-octan mit einem aus acht Kohlenstoffatomen gebildeten gesättigten Ringsystem, das zwei Brückenbindungen enthält, angesprochen hat.

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Essigester setzt voraus, daß Reduktions- und Hydrierungs-Vorgänge stattgefunden haben. Es liegt nahe anzunehmen, daß der bei der Umsetzung von Essigester mit Kalium entstandene Wasserstoff hierfür verbraucht wird. In der Tat konnte durch genaue Beobachtungen festgestellt werden, daß nur Spuren von Wasserstoff das Reaktionsgefäß gasförmig verlassen. Früher war angenommen worden, daß sich die Umsetzung zwischen Kalium und Essigester bei der Siedetemperatur des Äthers so schnell vollziehe, daß der Wasserstoff, ohne vorher auf die Metallverbindung des Esters einzuwirken, gasförmig entwiche⁶⁾. In Wirklichkeit ist der

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 412, 293 [1916].

²⁾ O. Wallach, B. 40, 70 [1907].

³⁾ Coates und Best, Am. Soc. 25, 1158 [1903]; 27, 1317 [1905]; Coates, Am. Soc. 28, 387 [1906].

⁴⁾ O. Döbner, B. 40, 146 [1907].

⁵⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, B. 38, 1976 [1905]; R. Willstätter und E. Waser, B. 44, 3425 [1911]; R. Willstätter und L. Kalb, B. 55, 3639 [1922].

⁶⁾ B. 53, 389 [1920].

Reaktionsverlauf aber ein anderer. Wir nehmen an, daß der durch den Eintritt des Kalium-Atoms in das Ester-Molekül in Freiheit gesetzte Wasserstoff vollständig dafür verbraucht wird, um einen gewissen Bruchteil der eben gebildeten Kalium-Essigester-Moleküle, die sich hierbei unter Abspaltung von Kaliumäthylat zu ringförmigen Gebilden zusammenschließen, weitgehend zu hydrieren, wobei anscheinend Zwischenprodukte auftreten, die den Wasserstoff leichter als der sonst so empfindlichen Kalium-Essigester an sich binden. Nur diesem Umstande ist es wohl zu verdanken, daß ein erheblicher Teil des letzteren vor weiterer Umwandlung bewahrt bleibt und nach vollständiger Auflösung des Kaliums noch in ursprünglicher Form im Reaktionsgemisch enthalten ist.

Da die Konstitution der Kohlenwasserstoffe nicht ermittelt werden konnte, so muß darauf verzichtet werden, ein Schema für den Verlauf der eigenartigen, bisher noch nicht beobachteten Reaktion aufzustellen, bei der das Derivat einer Carbonsäure unter recht milden Reaktionsbedingungen unter gleichzeitiger Kondensation bis zu Kohlenwasserstoffen reduziert wird. Eine Vorstellung davon, wie eine derartige Reaktion sich wohl vollzogen haben mag, gibt, wie oben schon angedeutet, die Betrachtung, die R. Willstätter und L. Kalb¹⁾ kürzlich anstellten anlässlich der Untersuchung der bei der Reduktion von Lignin und von Kohlehydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltenen Kohlenwasserstoffe. Hiernach wird die Existenz eines reaktionsfähigen Zwischenproduktes angenommen, das der Polymerisation unter Kohlenstoff-Kondensation bis zu den verschiedensten Molekulargrößen verfällt, die einzeln erhalten bleiben, weil gleichzeitig Hydrierung zu hochhydrierten, nicht mehr veränderlichen Kohlenwasserstoffen erfolgt.

Die unterhalb 200° siedenden Anteile bestehen wohl auch zum großen Teil aus Kohlenwasserstoffen. Die außerdem noch vorhandenen sauerstoff-haltigen Körper haben den Charakter von Äthern, da sie sich nicht durch Behandlung mit Natrium-disulfit-Lösung und durch Destillation über Natrium entfernen lassen. Da diese Fraktionen erhebliche Mengen sodaalkalischer Permanganat-Lösung entfärbten, so liegen ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder ungesättigte Äther vor.

Bei Verwendung von Natrium an Stelle von Kalium unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen konnten nie Kohlenwasser-

¹⁾ R. Willstätter und L. Kalb, I. c.

stoffe erhalten werden. Wahrscheinlich ist der Unterschied in der Wirkungsweise beider Alkalimetalle aber nur ein gradueller, insofern als die Reduktion bei der Bildung der Metallverbindung des (*enol*)-Dimethyl-ketols, $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})\text{:C}(\text{ONa})\text{CH}_3^1$, stehen bleibt, wenn man Natrium benutzt, während mit Kalium die Endprodukte der Hydrierung, die Kohlenwasserstoffe, gebildet werden²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von 1 Mol. Essigester auf das Reaktionsprodukt von 1 Mol. Essigester auf 1 Atom Kalium (»Kalium-Essigester«).

Es wurden verschiedene Versuche ausgeführt, bei denen jedes Mal, wie das bei der Darstellung von Kalium-Essigester angegeben worden ist³⁾, 10 g Kalium mit 22.5 g Essigester in ätherischer Lösung umgesetzt wurden. Dann fügte man, ohne verher abzukühlen, sofort ein zweites Mol. Essigester (22.5 g) hinzu. Hierbei ging die hellgelbe Farbe der Lösung und des etwas dunkler gefärbten Bodensatzes in dunkelbraun über; es ist dies die gleiche Färbung, wie sie bei der Lösung von Natrium in überschüssigem Essigester im Verlaufe der Acetessigester-Synthese auftritt.

1. Versuch. Zersetzung mit verd. Schwefelsäure (P.)⁴⁾.

Nachdem die Reaktionsmasse mehrere Tage im verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, wurde

¹⁾ vergl. die Erklärung der Acyloin-Bildung in dem Z. Ang. 35, 575 [1922] referierten Vortrag von H. Scheibler gelegentlich der Hundertjahrfeier der Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig, sowie die demnächst gemeinsam mit F. Eindeln zu veröffentlichte ausführliche Mitteilung.

²⁾ Zweifelsohne liegen in der Literatur viele Beispiele dafür vor, daß der Ersatz von Natrium bzw. seinen Verbindungen durch Kalium bzw. dessen Verbindungen einen verschiedenen Reaktionsverlauf zur Folge hat; doch sind die Beobachtungen nicht unter diesem Gesichtspunkte registriert. Erwähnt sei aus eigenen Untersuchungen die Aufspaltung des Thiophen-Ringes bei den im Ichthyolöl vorkommenden Thiophen-Homologen, die innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nur durch Kalium, nicht aber durch Natrium erfolgt (H. Scheibler, B. 48, 1821 [1915]); ferner das verschiedene Verhalten von Kaliumsulfid bzw. Natriumsulfid gegenüber β -Chlor-buttersäure (H. Scheibler, B. 48, 1443 [1915]).

³⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 398 [1920].

⁴⁾ Die Versuche von E. Peffer sind mit (P.) gezeichnet, die von H. Ziegner mit (Z.).

sie in einen Überschuß von 30-proz. Schwefelsäure langsam eingetragen. Hierauf trennte man die ätherische Schicht von dem auskristallisierten Kaliumsulfat und der wäßrigen Lösung, extrahierte die letztere mehrere Male mit Äther und trocknete dann die vereinigten Auszüge über Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die im Rückstande enthaltene Essigsäure¹⁾ mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat neutralisiert und die nicht gelösten Bestandteile mit Petroläther (Sdp. 30—50°) aufgenommen. Die Lösung wurde durch ein trocknes Filter gegossen und dann in der Kälte mit »Claisenscher Kalilauge«²⁾ geschüttelt. Hierbei wurde der Acetessigester und die sauren Kondensationsprodukte des Kalium-Essigesters als Kaliumsalze von der methylalkoholischen Kalilauge aufgenommen (A), während die neutralen Produkte im Petroläther gelöst blieben (B).

Die alkalischen Auszüge (A) wurden sofort in überschüssige 30-proz. eiskalte Schwefelsäure eingegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wog 4.0 g. Bei der Fraktionierung ging ein geringer Vorlauf von Essigsäure über, dann destillierte bis 181° 2.5 g Acetessigester, und im Kolben blieb noch 1.0 g Rückstand. Der Acetessigester wurde durch die Eisenchlorid-Reaktion und als Kupfersalz identifiziert. Die Anwesenheit von Essigsäure im Vorlauf deutet darauf hin, daß ein Teil des Acetessigesters bei der Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge Säurespaltung erlitten hat. Die bei der Reaktion gebildete Menge an Acetessigester wird also größer sein, als tatsächlich erhalten wurde (7% der theoretisch möglichen Menge).

Die petrolätherische Lösung (B) gab nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 5.4 g Rückstand, der von etwa 100—250° siegte. Das wasserhelle Destillat enthielt die im Folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe.

2. Versuch. Zersetzung mit trockner Kohlensäure (Z.).

Die Reaktionsmasse wurde nur 2 Stdn. erwärmt und nach dem Erkalten trockne Kohlensäure unter Eiskühlung eingeleitet. Hierdurch wurde das bei der Kondensation abgespaltene Kalium-äthylat als in Äther unlösliches äthyl-kohlensaures Ka-

¹⁾ Aus Natriumacetat, das neben Ketén-acetal bei der spontanen Spaltung des Kondensationsproduktes entsteht; vergl. B. 55, 791 [1922].

²⁾ L. Claisen, A. 418, 96 Anm. [1919]; vergl. auch K. v. Auwers und E. Lämmerhirt, B. 53, 433 [1920].

lium ausgefällt. Ferner erzielte man hierdurch die Zersetzung des Kondensationsproduktes¹⁾ gleichfalls unter Abscheidung von äthyl-kohlensaurem Kalium. Das Einleiten von Kohlensäure wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat auch nach erneutem Einleiten und längerem Stehen klar blieb. Der Niederschlag, der vor der Behandlung mit Kohlensäure stark hygrokopisch war und sich an der Luft dunkel färbte, war nun gut filtrierbar, ließ sich mit absol. Äther auswaschen und leicht trocknen. Neben äthyl-kohlensaurem Kalium enthielt er noch Kaliumacetat, das aus dem Kondensationsprodukt bei der spontanen Spaltung neben Keten-acetal entstanden war.

Die vorher braun gefärbte ätherische Lösung war nach der Behandlung mit Kohlensäure und dem Filtern klar und fast farblos. Nachdem der Äther unter Verwendung einer langen Kolonne abgedampft worden war, blieb eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zurück (33 g). Beim Fraktionieren im Kolonnenkolben wurden 22 g Vorlauf erhalten, der aus nicht in Reaktion getretenem Essigester, Alkohol und Keten-acetal (durch die Permanaganat-Reaktion nachgewiesen) bestand. Der Rückstand siedete bis auf einen geringen verharzten Rest zwischen 100° und 225° unter normalem Druck. Die Einzelfraktionen zeigten mit Eisenchlorid-Lösung die für den Acetessigester charakteristische weinrote Färbung.

Zur Verseifung der Ester wurde das Gesamtdestillat mit starker, wäßriger Kalilauge in einer Drückflasche bei 80° geschüttelt. Nach dem Erkalten nahm man das nicht in Lösung gegangene Öl mit Äther auf. Diese ätherische Lösung gab nicht mehr die Eisenchlorid-Reaktion. Zur Entfernung des durch Spaltung des Acetessigesters entstandenen Acetons wurde mit konz. Natriumdisulfit-Lösung, dann zur Bindung des bei der Verseifung entstandenen Alkohols mit konz. Chlorcalcium-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Äthers wurden folgende Fraktionen aufgefangen, von denen Kohlenwasserstoff-Bestimmungen ausgeführt wurden:

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|--------|----------|----------|----|-------|----|
| Sdp. ₇₆₀ 120--145°: | 4,0 g | 60.1% | C, | 10.3% | H, | 29.6% | O. |
| r 145--160°: | 2.0 » | 61.4 » | , 10.4 » | , 28.2 » | » | | |
| » 160--170°: | 1.5 » | 65.5 » | , 11.2 » | , 23.3 » | » | | |
| » 170--190°: | 1.5 » | 75.9 » | , 13.3 » | , 10.8 » | » | | |
| » 190--220°: | 2.0 » | 79.9 » | , 14.0 » | , 6.1 » | » | | |

¹⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 793 [1922].

Umsetzung von Kalium mit Essigester in
molekularen Mengen¹⁾ (Z.).

Es wurden mehrere Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgeführt. So wurde das eine Mal die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zufuhr äußerer Wärme erhöht, das andere Mal durch Abkühlen erniedrigt. Die ätherische Lösung des Essigesters wurde immer tropfenweise zu dem unter Äther befindlichen Kaliumpulver gegeben. Ein wesentlicher Unterschied im Verlauf der Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Das von Bouveault und Locquin²⁾ bei Verwendung von 2 At. Natrium auf 1 Mol. Essigester erhaltene Acyloin (Dimethylketol) konnte nicht gefaßt werden; es entsteht bei unserer Versuchsanordnung jedenfalls nur in untergeordneter Menge³⁾.

Um festzustellen, ob während der Einwirkung von Kalium auf Essigester Wasserstoff in gasförmigem Zustande entwickelt wird, wurde die obere Öffnung des Kühlers mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen. In der einen Bohrung steckte ein Tropftrichter für den Essigester, während durch die andere Bohrung ein Gasentbindungsrohr führte. Dieses endigte in einer mit Wasser gefüllten Vorlage unter einem zum Auffangen der Gase bestimmten Reagensglase. Zur Anwendung kamen wieder 10 g Kalium und 22.5 g Essigester. Während der Ester zutropfte, wurde der Reaktionskolben im Wasserbade erwärmt und der Verlauf der Reaktion so geregelt, daß nach $\frac{1}{2}$ Stde. sämtlicher Essigester zugegeben war. Die Umsetzung war nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. beendet. Die Gasentwicklung war äußerst schwach; denn während des ganzen Versuches wurden nur 10 ccm Gas aufgefangen, das bei Annäherung an eine Flamme explodierte, also Wasserstoff neben Luft enthielt. Die geringe Wasserstoffmenge kann auf Spuren von Wasser oder Alkohol zurückgeführt werden, die an den Gefäßen hafteten, oder die der Essigester noch enthielt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde in eiskalte Schwefelsäure in geringem Überschuß eingegossen, die ätherische Schicht abgetrennt und über frisch ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet.

¹⁾ vergl. Darstellung des Kalium-Essigesters: H. Scheibler und J. Voss, B. 53, 398 [1920].

²⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie I, 1, S. 590 und I, 2, S. 898.

³⁾ Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen mit F. Emden entstehen die höheren Homologen des Acyloins auch bei Verwendung von Kalium, besonders dann, wenn man 2 At. Kalium auf 1 Mol. Ester zur Einwirkung bringt.

Bei der Destillation ging zuerst ein geringer Vorlauf über, dann siedete die Hauptmenge (14 g) unter normalem Druck von 120—220°. In den bis 180° übergehenden Anteilen konnte Acetessigester durch die Eisenchlorid-Reaktion nachgewiesen werden. Um diesen zu entfernen, wurde die in Äther gelöste Flüssigkeit mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt und dann nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers destilliert. Die wiedergewonnene Menge wog 10.0 g. Es wurden folgende Fraktionen erhalten, von denen Analysen ausgeführt wurden:

| | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|--------|----|--------|----|--------|----|
| Sdp. ₁₆₀ 120—160°: | 4.0 g | 63.0% | C, | 10.7% | H, | 26.3% | O. |
| » 160—165°: | 1.5 » | 65.7 » | », | 11.1 » | », | 23.2 » | ». |
| » 165—180°: | 1.0 » | 73.0 » | », | 11.8 » | », | 15.2 » | ». |
| » 180—220°: | 3.5 » | — | — | — | — | — | — |

Die letzte Fraktion wurde zur vollständigen Reinigung von sauerstoff-haltigen und von ungesättigten Verbindungen zunächst mit gesättigter Natriumdisulfit-Lösung und dann mit wenig konz. Schwefelsäure geschüttelt. Bei der Destillation wurden 2.5 g vom Sdp. 200—220° erhalten, die folgende Analysenzahlen gaben:

0.1834 g Sbst.: 0.5824 g CO₂, 0.2195 g H₂O.
 $C_{12}H_{22}$ (166.18). Ber. C 86.65, H 13.35.
 Gef. » 86.61, » 13.39.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Essigester unter Kühlung so langsam zum Kaliumpulver gegeben, daß die erforderliche Menge erst nach Verlauf von 2 Stdn. zugesetzt worden war. Nach weiterem 2-stündigen Stehen bei Zimmertemperatur wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt, um einer vollständigen Umsetzung sicher zu sein. Bei der in gleicher Weise wie beim ersten Versuch durchgeföhrten Weiterverarbeitung wurden dieselben Produkte erhalten, nur waren hier verhältnismäßig mehr niedriger siedende Anteile vorhanden. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff vom Sdp. 200—220° betrug nur etwa die Hälfte von der beim ersten Versuch erhaltenen.

Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe (P.).

100 g Kalium wurden in 10 Portionen zu 10 g mit je 22.5 g Essigester in ätherischer Lösung möglichst schnell umgesetzt. Sofort nach Beendigung der Reaktion wurde in der eben ausreichenden Menge Eiswasser gelöst, die ätherische Schicht abdekantiert und die wäßrige Lösung noch 3-mal mit Äther ausgeschüttelt¹⁾.

¹⁾ Die ausführliche Beschreibung der aus der wäßrigen Lösung als Kaliumsalz isolierten sauren Substanz erfolgt später.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden nach dem Verdampfen des Äthers mit gesättigter Natriumdisulfit-Lösung längere Zeit durchgeschüttelt, wieder mit Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden folgende Fraktionen aufgefangen, von denen Analysen ausgeführt wurden:

| | | | | | | |
|-----|------------------------------|----------------|---------|----------------------------------|---|---|
| 1. | Fraktion Sdp. ₁₆₀ | 70—100°: | 1.5 g | — | — | — |
| 2. | " | 100—180°: | 1.1 • | 68.3 % C, 10.1 % H, 26.6 % O. | | |
| 3. | " | 130—160°: | 1.1 * | 70.2 " " , 11.9 " " , 17.9 " " . | | |
| 4. | " | 160—170°: | 1.8 • | 81.3 " " , 13.6 " " , 5.1 " " . | | |
| 5. | " | 170—180°: | 1.0 * | — | | |
| 6. | " | 180—190°: | 1.4 * | 80.5 " " , 12.5 " " , 6.8 " " . | | |
| | | | | 80.3 " " , 13.4 " " , 5.3 " "). | | |
| 7. | " | 190—200°: | 2.6 * | — | | |
| 8. | " | 200—210°: | 2.8 * | 85.2 " " , 13.1 " " , 1.7 " " . | | |
| 9. | " | 210—220°: | 3.7 * | 86.5 " " , 18.5 " " , 0 " " . | | |
| 10. | " | 220—240°: | 3.1 * | 86.7 " " , 18.5 " " , 0 " " . | | |
| 11. | " | 240—250°: | 3.8 * | — | | |
| 12. | " | 250—ca. 280°): | 3.2 * | 85.7 " " , 14.1 " " , 0 " " . | | |
| | | Rückstand | 2.2 * | | | |
| | | | 29.3 g. | | | |

Es waren also von 225 g Essigester 29.3 g oder 13.0% in neutral reagierende Substanzen umgewandelt worden, von denen 16.6 g oder 7.4% (die von 200—280° siedenden Anteile) nur aus Kohlenwasserstoffen bestanden. Von den reinen Kohlenwasserstoffen (über 210° siedend) entspricht die 9. und 10. Frakt. der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}$, die 12. Frakt. gibt auf $C_{12}H_{24}$ stimmende Werte.

0.1409 g Sbst.: 0.1467 g CO₂, 0.1695 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.5183 g CO₂, 0.1968 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 0.4106 g CO₂, 0.1536 g H₂O³⁾. — 0.0967 g Sbst.: 0.3087 g CO₂, 0.1169 g H₂O³⁾.

$C_{12}H_{22}$ (166.18).

Ber. C 86.65, H 13.35.

Gef. » 86.46, 86.72, 86.81, 87.06, » 13.46, 13.51, 13.32³⁾, 13.53³⁾.

0.1430 g Sbst.: 0.4482 g CO₂, 0.1811 g H₂O.

$C_{12}H_{24}$ (168.19). Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.48, » 14.17.

Das spezif. Gewicht der 9. Frakt. (Sdp. 210—220°) betrug bei 25° 0.8076, das der 11. Frakt. (Sdp. 240—250°) 0.8341. — Die Brechungsexponenten folgender Fraktionen wurden ermittelt: 9. Frakt. (Sdp. 210—220°) $n_a^{25} = 1.44664$; 10. Frakt. (Sdp. 220—240°) 1.45135; die gleiche Fraktion

¹⁾ Nach längerem Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und Destillation über Natrum.

²⁾ Unter 15 mm Druck destilliert.

³⁾ Frakt. vom Sdp. 220—230° von einem anderen Versuch herrührend (mit Natriumdisulfit gereinigt).

nach längerer Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Destillation über Natrium $n_a^{25} = 1.44182$; 11. Frakt. (Sdp. 240–250°) $n_a^{25} = 1.45905$.

Die aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Fraktionen zeigten folgendes Verhalten:

1. Mit Kaliumpermanganat und Sodalösung tritt bei den nicht vorbehandelten Destillaten Entfärbung ein; waren diese jedoch mit konz. Schwefelsäure geschüttelt worden, so blieb die Reaktion aus. Die Hauptmenge bestand also aus gesättigten Kohlenwasserstoffen.

2. Eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde von dem gleichfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff in der Kälte nur langsam bei zerstreutem Tageslicht entfärbt; beim Schütteln im Sonnenlicht verschwand dagegen die Bromfarbe bereits bei Zimmertemperatur schnell, während gleichzeitig Bromwasserstoff entwich.

3. Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wurde nicht reduziert. Beim Schütteln im Rohr mit Silbernitrat und Eisessig bei 180° schied sich Silber ab; es war also Oxydation des Kohlenwasserstoffes eingetreten.

4. Mit Brom-anil (Tetrabrom-p-chinon) in Eisessig-Lösung entstand keine Dunkelfärbung oder Abscheidung von Krystallen¹⁾. — Ebenso wenig konnte die Bildung einer Molekülverbindung mit Pikrinsäure beobachtet werden.

431. Sigmund Fränkel, Charlotte Tritt-Zirming und Lilly Gottesmann-Grauer: Über das Chiteninon.

[Aus d. Laborat. d. Ludwig-Spiegler-Stiftung in Wien.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1922.)

Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chinin liegen in der Literatur zwei Angaben vor: Nierenstein²⁾ hat hierbei das Chitenin erhalten, welches bis dahin nur bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Chinin von Skraup und seinen Schülern gewonnen worden war. Bekanntlich hat Skraup zeigen können, daß dieser Körper um 1 Kohlenstoff-Atom ärmer und um 2 Sauerstoff-Atome reicher ist als das Ausgangsmaterial, mithin die Vinyl-Seitenkette des Chinins zur Carboxylgruppe und zu Ameisensäure oxydiert worden war. In jüngster Zeit erhielten E. Speyer und A. G. Becker³⁾ bei der Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf die Chinin-Base auf dem Wasserbade unter heftigem Aufschäumen eine äther-unlösliche Base, die sich als Chinin-N-oxyd erwies.

¹⁾ vergl. P. Pfeiffer, l. c.

²⁾ Biochem. Journ. 14, 572 [1920]; (C. 1921, I 27).

³⁾ B. 55, 1321 [1922].