

Ueber
die Producte der Einwirkung von Natrium
auf
ein Gemisch von Phosgenaether und Jodaethyl.

Von
A. Geuther.

2. *Mittheilung.*

In der 1. Mittheilung über diesen Gegenstand¹⁾ wurden die bei der Reaction entstehenden ölförmigen Producte besprochen. Ausser diesen entstehen aber noch Säuren, welche sich neben Natriumchlorid und Natriumjodid an Natrium gebunden vorzüglich im Salzlückstande befinden, zum Theil aber auch frei den ölförmigen Producten sich beimengen und diesen eine saure Reaction ertheilen²⁾. Um sie zu isoliren wurde folgendermaassen verfahren.

Eine Probe des Salzlückstandes wurde zunächst mit überschüssiger mässig verdünnter Schwefelsäure versetzt und die freigewordene Säure mit Aether auszuziehen versucht. Dabei zeigte sich, dass die erst farblose Flüssigkeit sich nach und nach von sich auscheidenden Jod immer mehr braun färbte, also die frei gewordene Jodwasserstoffsäure *reducirend* einwirkte. Um diess zu vermeiden wurde die Salzlösung stärker verdünnt und nur soviel verdünnte Schwefelsäure zugefügt, als voraussichtlich nothwendig war die vorhandene nicht grosse Quantität von Kohlenstoffsäure in Freiheit zu setzen, und darauf destillirt. Das saure Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Abdestilliren desselben im Wasserbade verbleibende saure stark braun gefärbte Flüssigkeit mit Natron-

¹⁾ Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturwissenschaft B. VII p. 218.

²⁾ Ebend. p. 221.

lauge neutralisirt, wobei sich ein Theil des Farbstoffes abschied, filtrirt und wieder mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat, welches noch nicht ganz farblos war, wurde wieder mit Natronlauge gesättigt, nach dem Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol so lange behandelt, als derselbe noch etwas auflöste. Die nach dem Abdestilliren desselben zurückbleibende Salzmasse wurde mit absol. Alkohol wiederholt so lange extrahirt, als noch wesentliche Mengen von Natriumchlorid beim neuen Lösen zurückblieben. Die so erhaltene Salzmasse bestand augenscheinlich aus einem in absol. Alkohol sehr leicht löslichen und einem darin schwerer löslichen Salz. Die Menge des ersteren, welches als eine durchscheinende amorphe Masse sich darstellte, war etwas bedeutender, als die Menge des anderen Salzes, welches als eine weisse, fein krystallinische, in heissem Alkohol nicht viel mehr wie in kaltem lösliche Masse zurückblieb. Durch wiederholtes Lösen des leicht löslichen Salzes in der kleinsten Menge kalten absol. Alkohols gelang es nahezu vollständig dasselbe von dem schwerer löslichen Salz zu trennen.

Da der zur Extraction der Säuren aus dem wässrigen Destillat verwandte Aether nach dem Abdestilliren auch noch saure Reaction besass, so wurde auf analoge Weise mittelst Natronlauge die Säure daraus als Natriumsalz gewonnen. Dasselbe bestand hauptsächlich aus dem schwerer löslichen Salz.

Ferner enthielt die Natronlauge, welche zur Zersetzung des bei der Reaction mit entstandenen Kohlensäureaethers gedient hatte, sowie diejenige, mit welcher die über 130° siedenden Producte behandelt worden waren (vergl. 1. Mittheilung), gleichfalls diese beiden Säuren und zwar die erstere hauptsächlich das schwerer lösliche, die letztere hauptsächlich das leichter lösliche Salz.

Eine vorläufige Analyse des in Alkohol schwerer löslichen Salzes ergab Resultate, welche in demselben propionsaures Natron vermuthen liessen. Deshalb wurde seine wässrige Lösung, vorzüglich auch zur Beseitigung von kleinen Mengen Natriumchlorid mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt und destillirt. Zu dem sauren Destillat wurde nun Natriumcarbonat im Ueberschuss gefügt und nach dem Eindampfen zur Trockne der Rückstand mit absol. Alkohol behandelt. Das darin lösliche Salz gab nach dem Trocknen bei 150° folgende Resultate.

0,1733 Grm. hinterliessen nach dem Glühen: 0,0961 Grm. CO^3Na^2 , was 0,041704 Grm. = 24,1 Proc. Natrium entspricht und einen Kohlenstoffgehalt von 6,2 Proc. ergibt.

0,1450 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1674 Grm. Kohlensäure und 0,0686 Grm. Wasser, entspr. 0,045655 Grm. = 31,5 Proc. Kohlenstoff und 0,007622 Grm. = 5,3 Proc. Wasserstoff. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff ist also: 31,5 + 6,2 = 37,7 Proc.

Aus diesen Resultaten geht nun in der That hervor, dass die Substanz das Natriumsalz der Propionsäure ist.

	ber.	gef.
C ³ =	37,5	37,7
H ⁵ =	5,2	5,3
Na =	24,0	24,1
O ² =	33,3	—
	<u>100,0</u>	

Das in Alkohol leicht lösliche Salz konnte leider nicht von einem braunen Farbstoff und von kleinen Mengen Natriumjodids befreit werden. Es stellte ein gelbbraunes, weiches, hygroscopisches Gummi dar. Vor der Analyse wurde es zuerst über Schwefelsäure trocknen gelassen und dann bis 120° so lange erhitzt, als keine Gewichtsabnahme mehr eintrat.

0,1485 Grm. desselben hinterliessen beim Verbrennen 0,0585 Grm. Rückstand, welcher aus 0,0029 Grm. Natriumjodid und 0,0556 Natriumcarbonat bestand. Das Letztere enthält 0,02413 Grm. Natrium und 0,006294 Grm. Kohlenstoff, was nach Abzug des vorhandenen Natriumjodids von der angewandten Salzmenge entspricht: 16,5 Proc. Natrium und 4,3 Proc. Kohlenstoff.

0,1998 Grm. Substanz (mit einem Gehalte von 0,0038 Grm. Natriumjodid) gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2897 Grm. Kohlensäure entspr. 0,07901 Grm. = 40,3 Proc. Kohlenstoff und 0,1110 Grm. Wasser, entspr. 0,012333 Grm. = 6,2 Proc. Wasserstoff.

Diese Resultate machen es sehr wahrscheinlich, dass das Salz der Hauptsache nach aus dem Natronsalz der Aethylmilchsäure bestand, wie die folgende Zusammenstellung zeigt und womit auch die übrigen Eigenschaften derselben in Einklang stehen.

	ber.	gef.
C ⁵ =	42,9	44,6
H ⁹ =	6,4	6,3
Na =	16,4	16,5
O ³ =	34,3	—
	<u>100,0</u>	

Das Mehr an gefundenem Kohlenstoff rührt wohl von dem färbenden Körper her. Leider musste wegen Mangel an Material eine weitere Reinigung unterbleiben.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die gefundene Propionsäure ein Reductionsproduct der Aethylmilchsäure durch Jodwasserstoffsäure ist.

Die Producte, welche die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von Phosgenaether und Jodaethyl liefert, sind also: Kohlensäureaether, Aethyldiacetsäureaether, Aethylmilchsäure und zwei ölige Producte, der Classe der Acetone oder Alkohole angehörig, von der Zusammensetzung: $C^9H^{18}O^2$ und $C^{20}H^{34}O^2$. Eine klare Einsicht in den Hergang der Umsetzung ist leider zur Zeit nicht möglich.

Jena, December 1874.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6](#)

Autor(en)/Author(s): Geuther A.

Artikel/Article: [Ueber die Producte der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenaether und Jodaethyl. 29-32](#)