

I.

**Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die alkoholfreien Natriumalkoholate des Aethyl-, Methyl- und Amyl-Alkohols bei höherer Temperatur.**

Von

**Dr. Oscar Froelich.**

**1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium-Aethylat.**

Das im Wasserstoffstrom bereitete, im Oelbade ganz alkoholfrei gemachte Alkoholat wurde rasch gepulvert in ein weites Glasrohr gebracht, das sich in einem langen Luftbad befand und darin der Wirkung des aus einem Gasometer zugeleiteten, aus gelben Blutlaugensalz bereiteten trocknen Kohlenoxydgases ausgesetzt. Das Luftbad enthielt 3 Thermometer und wurde durch 3 Bunsensche Lampen auf etwa 190° erhitzt. Anfangs trat bei nicht sehr langsamen Strom die volle Absorption des Kohlenoxydgases ein, später wurde das Gas so langsam darüber geleitet, dass am Ende des Rohres, welches durch einen Kork verschlossen war, der ein nach oben gebogenes und am Ende verjüngtes Gasleitungsrohr trug, ein Anbrennen des Kohlenoxyds nicht möglich war. Erst, wenn das Kohlenoxyd auch bei sehr langsamen Zuströmen sich am Ende entzünden liess, wurde die Einwirkung als beendet angesehen, was bei 35 Grammen Alkoholat nach 15 Stunden der Fall war. Im Einwirkungsrohr selbst hatte sich nach dieser Zeit an dem etwas nach unten geneigten Ende eine geringe Menge Flüssigkeit angesammelt, die sich als Alkohol erwies und wahrscheinlich der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf das Alkoholat während des Pulverns und Einfüllens ihre Entstehung verdankt.

Die nach beendigter Einwirkung etwas gebräunt aussehende Masse wurde in einen Kolben geschüttet, mit Wasser übergossen und die dunkelroth gefärbte alkalische Lösung der Destillation unterworfen, bis aller Alkohol entfernt war. Das Destillat bestand nur aus verdünntem Alkohol. Die zurückgebliebene concentrirte wässrige alkalische Lösung wurde nun abgekühlt und allmählig mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass alles vorhandene Natrium in saures Sulfat verwandelt sein musste und schliesslich so lange destillirt, bis nur noch geschmolzenes saures Natriumsulfat im Kolben zurückgeblieben war. Das Destillat reagirte stark sauer und zeigte auf seiner Oberfläche eine Menge kleiner Oeltröpfchen,

deren Auftreten nicht zu erklären war und die ihrer geringen Quantität halber, da es zunächst ja auf die Nachweisung etwa gebildeter Propionsäure ankam, ausser Acht gelassen wurden. Da das saure Destillat jedenfalls aus Natriumhydroxyd und Kohlenoxyd entstandene Ameisensäure enthalten musste, so wurde, nachdem diese Säure durch ihr Verhalten zu einer Silberlösung auch nachgewiesen war, zur Zerstörung derselben das gesammte Destillat mit überschüssigem Quecksilberoxyd so lange gekocht, bis eine Reduction des Letzteren nicht mehr eintrat (die Menge des reducirten Quecksilbers zeigte 3 Gramme Ameisensäure an), durch Schwefelwasserstoff alles gelöste Quecksilber niedergeschlagen und durch Filtriren entfernt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch längeres Kochen des sauren Filtrats am Rückflusskühler verjagt und darnach dasselbe mit reinem Natriumcarbonat neutralisirt. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterblieben 2 Gramme weisses, in absol. Alkohol lösliches, zerfliessliches Salz, dessen Natriumgehalt: 26,7 Proc. betrug. Diese Zahl zeigte an, dass das Salz nicht reines propionsaures Salz sein konnte, sondern wahrscheinlich ein Gemenge sei von essigsaurem, dessen Natriumgehalt 28,0 Proc., und von propionsaurem, dessen Natriumgehalt 24,0 Proc. beträgt.

Um eine grössere Menge des Salzes zu erhalten wurde die im Vorhergehenden beschriebene Einwirkung des Kohlenoxyds mit denselben Mengen und auf ganz gleiche Weise mehrmals wiederholt, die Gesamtmenge des trocknen Salzes mit so viel destillirter Schwefelsäure, als zur Bildung von saurem Natriumsulfat erforderlich war, langsam übergossen und destillirt. Das Destillat besass einen an Essigsäure und Buttersäure erinnernden Geruch, es wurde in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und mit Chlorcalcium vollständig entwässert. Nachdem der Aether bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt war, destillirte die zurückbleibende Säure zwischen 120° und 140°. Da eine Trennung des darnach offenbar aus Essigsäure und Propionsäure bestehenden Säuregemisches nicht möglich war, wandte ich um diesen Zweck zu erreichen zwei andere Methoden an.

Die erste Methode basirte auf der Thatsache, dass das Natriumsalz der Propionsäure in abs. Alkohol leichter löslich ist, als das Natriumsalz der Essigsäure. Es wurde die Hälfte der destillirten Säure wieder in trocknes Natriumsalz verwandelt und dasselbe mit einer zur Lösung unzureichenden Menge absol. Alkohols

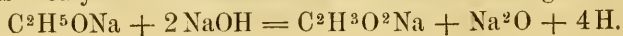
in der Sonnenwärme digerirt, bis sich etwa die Hälfte des Salzes gelöst hatte.

Nach dem Filtriren wurde der Rückstand analysirt. Sein Natriumgehalt wurde zu 27,9 Proc. gefunden. Er bestand also, da er auch alle übrigen Eigenschaften des betreffenden Salzes besass, aus Natrium-Acetat. Von dem in Lösung gegangenen Salz wurde der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und noch einmal in der Sonnenwärme mit einer unzureichenden Menge Alkohols digerirt. Das wieder in Lösung gegangene Salz wurde nach dem Filtriren abermals durch Destillation aus dem Wasserbade alkoholfrei gemacht und hinterblieb nun als ein amorphes, in Alkohol sehr leicht lösliches Salz, dessen Natriumgehalt 24,0 Proc. betrug und dessen Kohlenstoffgehalt zu 37,6 Proc. und dessen Wasserstoffgehalt zu 5,3 Proc. gefunden wurde. Es war also reines Natrium-Propionat, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

|                  | ber.         | gef. |
|------------------|--------------|------|
| C <sup>3</sup> = | 37,5         | 37,6 |
| H <sup>5</sup> = | 5,2          | 5,3  |
| Na =             | 24,0         | 24,0 |
| O <sup>2</sup> = | 33,3         | —    |
|                  | <u>100,0</u> |      |

Die zweite Methode basirte auf der von Liebig gefundenen Thatsache, dass die kohlenstoffärmere Säure immer die stärkere Säure ist und durch fractionirte Sättigung eines Säuregemisches zuerst diese Säure in Salz übergeführt wird. Namentlich ist diess mit der Essigsäure der Fall. Die Säure wurde desshalb zu einem Drittheil mit reinem Natriumcarbonat gesättigt und hierauf der Destillation unterworfen. Mit dem Destillate wurde auf gleiche Weise mehremale ebenso verfahren. Die zuletzt noch übergegangene Säure lieferte ein in absol. Alkohol leicht lösliches, zerfliessliches Natriumsalz, dessen Natriumgehalt 24,1 Proc. betrug, d. h. die zuletzt noch überdestillirte Säure war Propionsäure. Das Silbersalz dieser Säure, welches durch Neutralisation derselben mit Argenticarbonat erhalten wurde und aus nadelförmigen zu Warzen vereinigten Krystallen bestand, war propionsaures Salz, denn sein Silbergehalt wurde zu 59,5 Proc. (ber. 59,7 Proc.) gefunden.

Die verhältnissmässig bedeutende Menge von Essigsäure, welche bei diesen Versuchen neben Propionsäure mit entstanden war, konnte nur durch die Einwirkung vorhandenen Natriumhydroxyds auf das Aethylat entstanden sein nach der Gleichung:



Es liess sich vermuthen, dass diese Einwirkung vorzüglich sich bei hoher Temperatur verwirklichen werde, desshalb wurden einige Einwirkungen des Kohlenoxyds auf das Natriumaethylat ganz so, wie oben ausgeführt, vorgenommen, mit dem Unterschiede aber, dass das Luftbad nur auf 160° erhitzt wurde. Der Natriumgehalt des aus dem Säuregemisch dargestellten Salzgemisches betrug nun nicht wie früher 26,7, sondern nur 25,0 Proc. Es war also bei der bei 160° verlaufenen Einwirkung relativ viel weniger Essigsäure als Propionsäure gebildet worden.

### 2. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium-Methylat.

Die Einwirkung geschah auf analoge Weise wie beim Aethylat. Verwandt wurden 39 Gramme Methylat. Die Einwirkung wurde bei 160° vor sich gehen gelassen, sie verlief analog, wie beim Aethylat. Nachdem dieselbe beendet war, wurde der trockne Röhreninhalt mit Wasser destillirt, bis aller Methylalkohol übergegangen war, darnach der Kolbenrückstand mit der nöthigen Menge Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Quecksilberoxyd im Ueberschuss gekocht, wodurch 3,4 Gramme Ameisensäure oxydirt wurden, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt, durch längeres Kochen am Rückflusskühler das überschüssige Schwefelwasserstoffgas verjagt und nach der Filtration die saure Flüssigkeit mit reinem Natriumcarbonat neutralisirt. So wurde eine kleine Menge in absolut. Alkohol löslichen Salzes gewonnen, das beim vorsichtigen Erhitzen erst ohne Zersetzung schmolz, und dessen Natriumgehalt zu 28,1 Proc. gefunden wurde. Natrium-Acetat verlangt 28,0 Proc. Diess Resultat sowohl, als das übrige Verhalten des Salzes zeigen, dass in der That bei der Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natrium-Methylat bei 160° Essigsäure, wenn auch in geringer Menge gebildet wird.

### 3. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium-Amylat.

Es wurde in gleicher Weise, wie bei den vorigen Versuchen, über 45 Gramme trocknes fein gepulvertes Natrium-Amylat, welches aus rectificirtem Gährungsalkohol bereitet worden war.<sup>1)</sup>, ein

---

<sup>1)</sup> Bei Gelegenheit der häufigen Darstellung von verschiedenen Natriumalkoholaten habe ich die Zusammensetzung der Krystalle, welche sich aus der gesättigten alkoholischen Lösung je ausscheiden, von Neuem untersucht. Geuther (Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw. Bd. IV p. 16) hat nach den analytischen Resultaten, welche Scheitz erhielt, für die Natriumaethylat-Krystalle die Formel:



langsamer Strom von Kohlenoxyd bei etwa 210° geleitet bis keine Absorption des Letzteren mehr zu bemerken war. Auch hierbei sammelte sich an dem kälteren Endtheil des Rohres eine geringe Menge Flüssigkeit, die Siedepunkt und Geruch des Amylalkohols besass. Nach vollendeter Einwirkung wurde der Röhreninhalt, welcher stark gebräunt und etwas zusammengebacken war, in einem Kolben in Wasser gelöst. Dabei schied sich auf der Oberfläche eine bräunliche Oelschicht ab, welche unter Zurücklassung des färbenden harzartigen Körpers mit den Wasserdämpfen fast vollständig und fast farblos überdestillirte. Nachdem dies Product mit Chlorcalcium entwässert worden war, destillirte es zwischen 129° und 134° über, war also fast reiner Amylalkohol, entstanden durch Wasser aus unverändert gebliebenem Amylat.

Die stark alkalisch reagirende im Kolben verbliebene Lösung wurde durch Filtriren durch ein nasses Filter vom abgeschiedenen Harze vollkommen befreit, mit der für die Bildung von saurem Natriumsulfat berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und so

$C^2H^5NaO + 2C^2H^6O$  aufgestellt. Darnach hat Marsh (ebendas. Bd. IV p. 243) durch neue Versuche diese Formel bestätigt. Trotzdem hat Wanklyn (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CL p. 200) später die Zusammensetzung der Krystalle als der Formel:  $C^2H^5NaO^2 + 3C^2H^6O$  entsprechend angegeben.

Ich verfuhr zu ihrer Darstellung anders als Scheitz und anders als Marsh, nämlich so, dass ich in einem Glasrohr auf überschüssigen Alkohol Natrium im Wasserstoffstrom einwirken liess und dann so lange den überschüssigen Alkohol durch Erwärmen des Rohrs mit einer Lampe im Wasserstoffstrom wegdestillirte, als an der obern Fläche des flüssigen Röhreninhaltes durch weiter weggehenden Alkohol sich weisses alkoholfreies Natriumalkoholat auszuscheiden begann. Geschah diess, so wurde das Feuer entfernt und es reichte der im leeren Theil des Rohrs befindliche Alkoholdampf, der durch Abkühlung jetzt flüssig wurde und auf das ausgeschiedene Alkoholat niederfloss, hin, dasselbe wieder zum Schmelzen zu bringen. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse vollständig zu farblosen durchsichtigen Krystallen der alkoholhaltigen Verbindung. Jetzt wurde das Rohr im Oelbade, während beständig Wasserstoff zugeleitet wurde, allmählig so lange höher erhitzt als noch Alkohol überdestillirte. Das Gewicht dieses Destillats, verglichen mit der angewandten Menge Natrium, ergab für das Methylat, Aethylat, Propylat und Amylat die allgemeine Formel: 1 Mgt Natriumalkoholat + 2 Mgte Alkohol, wie sie von Geuther für das Aethylat aufgestellt wurde. Die Angaben Wanklyn's sind also unrichtig.

Um alkoholfreie Verbindungen zu bekommen muss man das Methylat auf 170°, das Aethylat auf 200°, das Propylat auf 220° und das Amylat sogar bis auf 250° im Oelbad erhitzen.

lange destillirt, bis keine ölige Säure, zuletzt auch nicht mehr in Form einer Emulsion, überdestillirte. Das Destillat bestand aus 2 Schichten, einer wässrigen mit fein vertheilten Oeltröpfchen und einer oben aufschwimmenden gelblichen Oelschicht. Nachdem die im wässrigen Theil gelöst und suspendirt gewesene ölige Säure durch mehrmalige Destillation desselben für sich, als mit den Wasserdämpfen zuerst übergehend, daraus vollständig gewonnen war, wurde die wässrige Flüssigkeit, in welcher sich reichliche Mengen von Ameisensäure nachweisen liessen, von der öligen Schicht durch Abheben definitiv getrennt, das Oel in reinem Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorealcium vollständig entwässert, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und das Zurückbleibende destillirt. Der grössere Theil ging zwischen  $174^{\circ}$  und  $185^{\circ}$  über, ein geringerer bei etwa  $270^{\circ}$ , während ein schwarzbrauner, dick syrupartiger Rückstand zurück blieb.

Als der zwischen  $174^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  destillirte Theil rectificirt wurde, zeigte sich, dass die grösste Menge davon zwischen  $175^{\circ}$  und  $177^{\circ}$  destillirte und demnach dieselbe aus gewöhnlicher Valeriansäure bestand, was die Analyse bestätigte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

|                   | ber.         | gef. |
|-------------------|--------------|------|
| C <sup>5</sup> =  | 58,8         | 59,1 |
| H <sup>10</sup> = | 9,8          | 9,9  |
| O <sup>2</sup> =  | 31,4         | —    |
|                   | <u>100,0</u> |      |

Das daraus dargestellte in absol. Alkohol sehr leicht lösliche Natriumsalz schmolz beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit und ergab einen Natriumgehalt von 18,4 Proc. Für Natriumvalerianat berechnen sich 18,5 Proc.

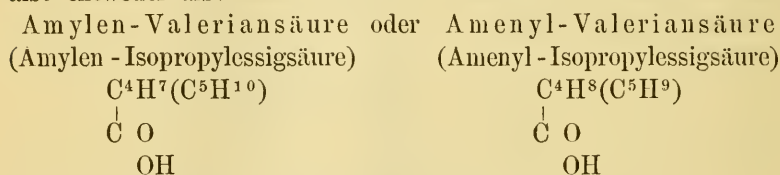
Von einer Säure, welche die Zusammensetzung der Capronsäure besass, welche Säure eigentlich der Analogie nach bei der Einwirkung hätte entstehen sollen, war nichts zu entdecken. Da der Grund davon in der zu hohen Temperatur, bei welcher die Einwirkung vor sich gegangen war, liegen konnte und diess auch in der That die Ursache war, wesshalb eine so reichliche Bildung von Valeriansäure eingetreten war, nämlich analog der Bildung von Essigsäure beim Aethylat, so wurde die Einwirkung mit derselben Menge Amylat viermal, aber bei einer Temperatur von nur  $160^{\circ}$  bis  $165^{\circ}$  wiederholt und im Uebrigen wie früher verfahren. Die Ausbeute an öligen Säuren war jetzt eine geringere, sie betrug nur etwa 7 Gramme. Bei der Destillation derselben

ging jetzt aber nur der kleinere Theil bis 200° über, worauf das Thermometer stetig bis 275° stieg.

Nach längerer Rectification liess sich das Product in 2 ölförmige Säuren zerlegen, in eine solche, welche zwischen 175° und 178° destillirte, also wieder Valeriansäure war und in etwa 2 Gramme etwas gelblich gefärbte bei 268° bis 270° übergehende ölige Säure von der Formel:  $C^{10}H^{18}O^2$ , wie folgende analytische Daten zeigen:

|            | ber.         | gef. |
|------------|--------------|------|
| $C^{10} =$ | 70,6         | 70,8 |
| $H^{18} =$ | 10,6         | 10,6 |
| $O^2 =$    | 18,8         | —    |
|            | <u>100,0</u> |      |

Diese Säure<sup>1)</sup>, welche in die Reihe der Oelsäuren gehört, kann betrachtet werden als eine Valeriansäure, in welcher entweder 2 Mgte Wasserstoff durch den zweiwerthigen Rest  $C^5H^{10}$  ersetzt wurden, oder als eine Valeriansäure, in welcher an Stelle von 1 Mgt. Wasserstoff der einwerthige Rest  $C^5H^9$  getreten ist, also entweder als:



Die letztere Formel ist wohl die wahrscheinlichere.

Sie stellt ein eigenthümlich riechendes ziemlich dickes Oel dar, bildet mit Natrium ein nicht krystallinisches, ausserordentlich zerfliessliches und in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz, das einen Natriumgehalt von 12,0 Proc. ergab, wie ihn die Formel:  $C^{10}H^{17}NaO^2$  verlangt.

---

<sup>1)</sup> Eine damit metamere Säure ist die von Gäss durch Oxydation des condensirten Valeraldehydes:  $C^{10}H^{18}O$  dargestellte und von Hell und Schoop „Amydecylensäure“ bezeichnete, zwischen 235° und 245° siedende flüssige Säure (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin Bd. X p. 455 u. Bd. XII p. 193).

## II.

### Versuche zur Erkenntniss der Bedingungen, unter welchen die höher siedende Säure sich bildet.

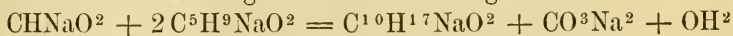
Von

A. Geuther und O. Froelich.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den vorhandenen Verbindungen sich an der Bildung dieser im Vorhergehenden beschriebenen hoch siedenden Säure beteiligten, mussten eine Reihe von Versuchen angestellt werden. Hierbei kamen in Betracht: die Natriumsalze der Ameisensäure und der Valeriansäure, das Natriumamylat, das Natriumhydroxyd und das Kohlenoxyd.

#### a. Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumvalerianat.

Da die Einwirkung nach der Gleichung:

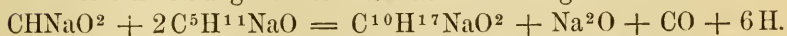


verlaufen konnte, so wurden diesem Verhältnisse entsprechend 15 Gramme ameisensaures Natron mit 55 Gramm valeriansauren Natron, beide gut getrocknet, zerrieben und wohl gemischt längere Zeit im Luftbad auf eine Temperatur von  $160^\circ$  erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen war das Salzgemenge theilweise geschmolzen und schwach gebräunt. Es wurde darnach in Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Das Destillat lieferte Ameisensäure im wässrigen Theil. Die ölige Partie: Trihydroxyl- und Monhydroxyl-Valeriansäure. Es ging vollständig bis  $176^\circ$  über.

Darnach hatte also unter diesen Umständen keine Einwirkung der beiden Salze aufeinander stattgehabt. Auch als bei einem neuen Versuch längere Zeit auf  $200^\circ$  erhitzt wurde, konnte nur dasselbe Resultat erzielt werden.

#### b. Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumamylat.

Die Einwirkung konnte nach der Gleichung verlaufen:



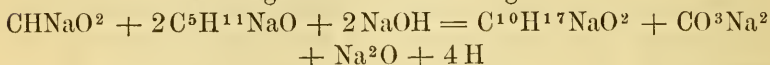
Es wurden 17 Gramme bei  $120^\circ$  getrockneten Natriumformiates mit 50 Gramm trocknen alkoholfreien Natriumamylates, fein gepulvert und wohl gemischt im Luftbad 20 Stunden lang auf  $160^\circ$  erhitzt. Die Masse wurde darnach mit Wasser gekocht und der Amylalkohol vollständig überdestillirt, darnach mit überschüs-



siger Schwefelsäure versetzt und abermals destillirt. Es ging nur eine ganz geringe Menge ölicher Säure über. Der Versuch wurde wiederholt, die Gesamtmenge des Oels in reinem Aether gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium entwässert, der Aether im Wasserbade destillirt und der ölige Rückstand rectificirt. Er destillirte zwischen 180° und 250°. Es war also offenbar in ihm ausser Valeriansäure auch etwas der höher siedenden Säure vorhanden.

**c. Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd.**

Da die Einwirkung nach der Gleichung:

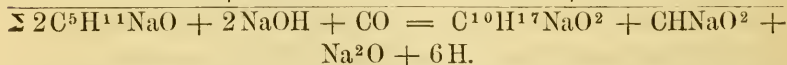
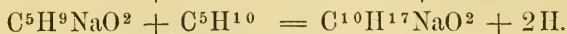
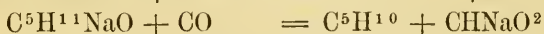


verlaufen konnte, so wurde dieser Gleichung entsprechend Natriumformiat, Natriumamylat und Natriumhydroxyd, welches letztere durch vorheriges Schmelzen im Silbertiegel vollkommen von Wasser befreit worden war, fein gepulvert und gut gemischt längere Zeit im Luftbad auf 160° erhitzt. Die Masse darnach in gleicher Weise wie früher behandelt, ergab nach dem Destilliren mit überschüssiger Schwefelsäure auch nur eine geringe Menge ölicher, mit Wasserdämpfen überdestillirender Säure.

Eine noch geringere Menge davon wurde bei einem zweiten Versuche erhalten, bei welchem die Temperatur der Mischung auf 180° gesteigert worden war.

**d. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd.**

Die Einwirkung konnte nach den folgenden Gleichungen verlaufen:



Desshalb wurde über ein inniges fein gepulvertes Gemenge von 50 Granmen Natriumamylat und 19 Granmen vollständig entwässerten Natriumhydroxyds bei einer Temperatur von 160° ein langsamer Strom trocknen Kohlenoxyds geleitet. Es fand beträchtliche Absorption des Gases statt. Die Masse im Rohr war etwas gebräunt und ganz zusammengebacken. Beim Lösen der-

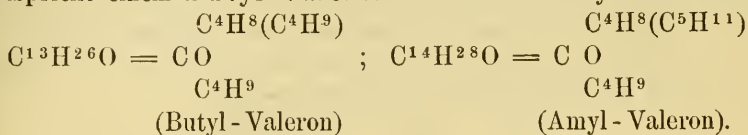
selben im Wasser schied sich eine bedeutende Menge Oel an der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit ab.

Dieses Oel ging, unter Zurücklassung von brauner harzartiger Materie bei der Destillation mit den Wasserdämpfen theilweise leicht, theilweise aber auch sehr schwierig über. Es wurde mit Chlorealcium entwässert und rectificirt. Das niedrigst Siedende war Amylalkohol, aus den höher siedenden Parteen wurden zwei Producte von constantem Siedepunkt erhalten. Das eine Product, dessen Menge von 2 gleichen Versuchen circ. 5 Gramme betrug, destillirte zwischen  $208^{\circ}$  bis  $209^{\circ}$ , das andere war zwischen  $279^{\circ}$  und  $285^{\circ}$  übergegangen.

Das bei  $208^{\circ}$  —  $209^{\circ}$  destillirende Product stellte eine farblose, einen angenehmen an Quitten erinnernden Geruch besitzende Flüssigkeit dar, vom spez. Gew. 0,845 bei  $+12^{\circ}$ . Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C^{13}H^{26}O$  oder  $C^{14}H^{28}O$ , wie folgende Zusammenstellung zeigt:

|          | ber.         | gef. |          | ber.         |
|----------|--------------|------|----------|--------------|
| $C^{13}$ | = 78,8       | 78,7 | $C^{14}$ | = 79,2       |
| $H^{26}$ | = 13,2       | 13,2 | $H^{28}$ | = 13,2       |
| O        | = 8,0        | —    | O        | = 7,6        |
|          | <u>100,0</u> |      |          | <u>100,0</u> |

Dasselbe ist jedenfalls ein Keton; seine Zusammensetzung entspricht einem Butyl-Valeron oder einem Amyl-Valeron:

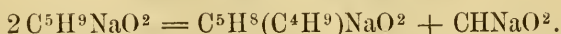


Die Bildung eines Butyl-Valerons kann durch Wechselwirkung von valeriansaurem Salz und von dem Salz einer Butyl-Valeriansäure erklärt werden, wie folgende Gleichung lehrt:



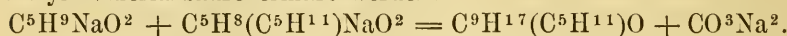
Die Bildung des Salzes einer Butyl-Valeriansäure kann aber auf 2 Weisen aus dem valeriansauren Salz gedacht werden, entweder durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das Letztere unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff und Natriumcarbonat nach der Gleichung:

$2C^5H^9NaO^2 + NaOH = C^5H^8(C^4H^9)NaO^2 + CO^3Na^2 + 2H$ ,  
oder aber durch Zersetzung des valeriansauren Natrons unter sich bei gleichzeitiger Bildung von ameisensaurem Salz nach der Gleichung:



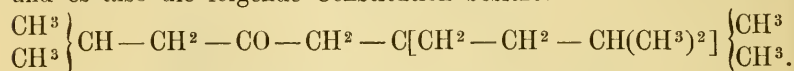
Dass diesen Gleichungen entsprechend eine Zersetzung des valeriansauren Salzes aber erfolge, ist nicht bekannt.

Die Bildung eines Amyl-Valeron's kann durch die Wechselwirkung eines Salzes der Valeriansäure und eines Salzes einer Amyl-Valeriansäure erklärt werden:



Wenn nun auch unter den gebildeten Säuren eine Amyl-Valeriansäure nicht aufgefunden wurde, so wurde doch an ihrer Stelle eine Amenyl-Valeriansäure gebildet. Mit der Bildung der Letzteren kann auch die Bildung der Ersteren vor sich gegangen sein, nur könnte sich ihr Salz durch Wechselwirkung mit valeriansaurem Salz eben vollständig nach obiger Gleichung umgesetzt haben.

Darnach ist es wahrscheinlicher, dass dem untersuchten Keton die Formel  $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{O}$  und nicht die Formel  $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}$  zukommt und es also die folgende Constitution besitzt:



Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich nicht.

Das bei  $279^0 - 285^0$  destillirende Product war etwas gelb gefärbt und ergab bei der Analyse: 80,1 Proc. Kohlenstoff und 12,8 Proc. Wasserstoff. Es wurde wiederholt destillirt und das zwischen  $280^0$  und  $285^0$  Uebergehende gesammelt und abermals analysirt. Gefunden wurden 80,4 Proc. Kohlenstoff und 12,8 Proc. Wasserstoff. Darnach kommt ihm offenbar die Formel:  $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}$  zu, wie folgende Vergleichung lehrt:

| ber.            |        | gef. |      |
|-----------------|--------|------|------|
|                 |        | I    | II   |
| $\text{C}^{14}$ | = 80,0 | 80,1 | 80,4 |
| $\text{H}^{26}$ | = 12,4 | 12,8 | 12,8 |
| O               | = 7,6  | —    | —    |
| 100,0.          |        |      |      |

Dasselbe ist zweifelsohne auch ein Keton und zwar kann es aus Valeriansäure und der oben beschriebenen und bei diesem Versuch, wie weiter angeführt werden wird, in nicht unbeträchtlicher Menge mit entstandenen Amenyl-Valeriansäure  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$ , gebildet worden sein nach der Gleichung:



Darnach wäre es also Amenyl-Valeron:



Findet man indessen die Annahme der Möglichkeit einer Sub-

stitution des Wasserstoffs im Valeron durch Butyl resp. Butenyl unter den gegebenen Verhältnissen zulässig, so kann man diesem Keton auch die Formel:  $C^{17}H^{32}O$  geben und es als Butenyl-Butyl-Valeron  $C^4H^8(C^4H^9) - CO - C^4H^8(C^4H^7)$  betrachten. Für diese Formel berechnen sich:

80,95 Proc. Kohlenstoff, 12,70 Proc. Wasserstoff und 6,35 Proc. Sauerstoff.

Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich nicht.

Das spec. Gewicht dieses Ketons wurde bei  $+7^\circ$  zu 0,836 gefunden.

Die bei der Destillation dieser Ketone im Kolben verbliebene ursprüngliche alkalische Lösung wurde nach dem Erkalten durch ein nasses Filter laufen gelassen und so von braunem Harz befreit, darnach mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt. Hierbei ging eine verhältnissmässig beträchtliche Menge öligler Säure über, ein Theil davon recht schwierig, so dass eine neue Menge Wasser zugesetzt und abermals destillirt werden musste. Die ölige Säure wurde vom wässrigen Destillat befreit, in reinem Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Der kleinere Theil ging bis  $200^\circ$  über, der Haupttheil zwischen  $250^\circ$  und  $275^\circ$ . Durch Rectification dieses Letzteren wurden 3,5 Gramme reine zwischen  $268^\circ$  und  $270^\circ$  destillirende Substanz erhalten, deren Zusammensetzung der Formel:  $C^{10}H^{18}O^2$  entsprach, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

|            | ber.         | gef. |
|------------|--------------|------|
| $C^{10} =$ | 70,6         | 70,8 |
| $H^{18} =$ | 10,6         | 10,7 |
| $O^2 =$    | 18,8         | —    |
|            | <u>100,0</u> |      |

Die Säure ist also mit der oben bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium-Amylat entstehenden hochsiedenden: Amyl- oder Amylen-Valeriansäure identisch.

Das spez. Gewicht derselben wurde bei  $+12^\circ$  zu 0,961 gefunden.

#### e. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumvalerianat.

Da die Einwirkung nach der Gleichung:

$C^5H^9NaO^2 + C^5H^{11}NaO + CO = C^{10}H^{17}NaO^2 + CHNaO^2 + 2H$   
verlaufen konnte, so wurden 45 Gramme trocknes Natriumamylat mit 50 Grammnen ganz wasserfreien Natriumvalerianat fein gepulvert und innig gemischt mit Kohlenoxydgas bei  $160^\circ$  behandelt.



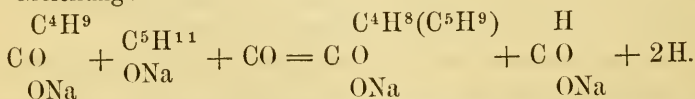
Das Resultat der Einwirkung war ganz dasselbe wie im vorhergehenden Versuch: es waren dieselben bei 209° und bei 279°—285° siedenden Ketone entstanden ebenso wie eine beträchtliche Menge, 3,5 Gramme, der bei 268°—270° siedenden Säure.

Schon früher war bei allen Versuchen, bei denen eine grössere Menge der Amenyl-Valeriansäure gebildet worden war, noch eine höher siedende Säure bemerkt worden, die im Destillationsgefäss zurückblieb, aber ihrer geringen Menge halber nicht näher untersucht werden konnte. Diessmal war ihre Menge nicht so unbedeutend. Sie wurde daher etwas rectificirt. Der grösste Theil ging zwischen 300° und 306° über. Bei der Analyse wurden gefunden: 73,9 Proc. Kohlenstoff und 10,7 Proc. Wasserstoff.

Diese Zahlen deuten zweifelohne auf die Formel:  $C^{15}H^{26}O^2$ , d. h. auf eine Diamenyl-Valeriansäure:  $C^5H^8(C^5H^9)^2O^2$ , wie folgende Zusammenstellung zeigt:

|            | ber. | gef. |
|------------|------|------|
| $C^{15}$ = | 75,6 | 73,9 |
| $H^{26}$ = | 10,9 | 10,7 |
| $O^2$ =    | 13,5 | —    |

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bildung der Amenyl-Valeriansäure und noch höher siedender Producte vorzüglich dann vor sich geht, wenn Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumamylat und Natriumvalerianat bei 160° einwirkt. Dabei ist die Wirkung des Kohlenoxyds offenbar die, dass es vom Alkoholat das Natriumoxyl und von dem Kohlenwasserstoffrest in der Säure 1 Mgt. Wasserstoff wegnimmt und damit Ameisensäure bildet, dass darauf das Amyl bei dieser Temperatur unter Verlust von Wasserstoff in Amenyl übergeht, welches den Platz des aus der Säure austretenden Wasserstoffs einnimmt, nach der Gleichung:



Warum nicht Amyl für diesen Wasserstoff eintritt, sondern der um 2 Wasserstoffe ärmere Rest, ist zunächst eine unerklärte Thatsache.

Dass bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd auch beträchtlich viel dieser höher siedenden Säuren gebildet werden, beruht jedenfalls darauf, dass unter dem Einfluss des Natriumhydroxyds das Natriumamylat, wie oben

schon in einer Gleichung ausgedrückt wurde, unter Bildung von Wasserstoff und Natriumoxyd in Natrium-Valerianat übergeht.

---

### III.

## Weitere Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Alkoholat und Salz in höherer Temperatur.

Von

A. Geuther und O. Froelich.

#### 1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumaethyl und Natriumacetat.

Es wurden 51 Gramme geschmolzenes ganz wasserfreies und ganz reines Natriumacetat, dessen Natriumgehalt, wie sich berechnet, zu 28,0 Proc. gefunden worden war, und 42 Gramme trocknes alkoholfreies Natriumaethylat, fein gepulvert und innig gemischt <sup>1)</sup>, der Einwirkung des trocknen Kohlenoxydgases ausgesetzt. Es geschah dies mit den obigen Mengen 4 mal je bei verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 160°, bei 180° und bei 205°, um die zu verwendende Hitze zu erfahren, bei welcher die grösste Menge höher siedender Säure gebildet wird. Dabei hat sich ergeben, dass bei einer Temperatur von 160° nur eine geringe Menge höher siedender Producte (Ketone und Säuren) gebildet wird, mehr schon bei 180°, am meisten aber bei 205°. Immerhin bleibt die auch bei dieser Temperatur entstehende Menge weit hinter derjenigen zurück, welche bei Amylat und Valerianat erhalten wurde.

Das Verfahren zur Gewinnung dieser Körper war ganz dasselbe wie früher.

#### A. Gebildete Säuren.

Die nach Entfernung des Aethers durch Destillation verbliebenen sauren Producte destillirten von 115° bis über 300°. Die

---

<sup>1)</sup> Auf diese Weise wurde nur bei den ersten Versuchen verfahren, bei allen späteren wurde, um eine innigere Mischung zu erreichen, das gepulverte Natriumsalz in das noch alkoholhaltige geschmolzene Alkoholat geschüttet und nun erst im Oelbade der überschüssige Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende feste Gemisch wurde dann fein gepulvert.

fraktionirte Destillation ergab als niedrigst siedendes Product unverändert gebliebene Essigsäure, sodann einen bei etwa 160°, einen bei etwa 200°, und einen bei etwa 260° vorzüglich siedenden Theil, neben einer festen Säure, die hauptsächlich in dem bei 200° Uebergegangenen vorhanden war und sich daraus krystallisirt ausschied. Jeder Theil wurde für sich weiter rectificirt.

I. Das erste, bei etwa 160° siedende Product wurde zunächst weiter rectificirt. Erhalten wurden 2 Gramme von 161° — 162° Siedendes. Die Analyse ergab 55,7 Proc. Kohlenstoff und 9,3 Proc. Wasserstoff, also Werthe, welche nahe mit den von der Buttersäure verlangten übereinstimmen. Der Siedepunkt ist gleichfalls der der normalen Buttersäure.

Bei einer nochmaligen Destillation ging der Haupttheil bei 160° — 161° über. Die Analyse ergab nun Zahlen, welche fast genau mit denen übereinstimmen, welche die Buttersäure verlangt, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

|                  | ber.        | gef. |
|------------------|-------------|------|
| C <sup>4</sup> = | 54,6        | 55,0 |
| H <sup>8</sup> = | 9,1         | 9,3  |
| O <sup>2</sup> = | 36,3        | —    |
|                  | <hr/> 100,0 |      |

Um zu sehen, ob dieses Product auch ein einheitliches chemisches Individuum darstelle und nicht etwa eine Mischung von Propionsäure und Valeriansäure sei, wurde die Hälfte der Säure genau mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodann die andere Hälfte dazu gefügt und nun destillirt. Die mit den Wasserdämpfen überdestillirende Säure sowohl, als der Salzrückstand in der Retorte wurden mit Natriumcarbonat übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absol. Alkohol ausgezogen und das nach dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade zurückbleibende Salz auf seinen Natriumgehalt untersucht.

Das Salz von der überdestillirten Säure ergab: 20,6 Proc. Natrium, das Salz von der zurückgebliebenen Säure: 21,0 Proc. Natrium. Der Natriumgehalt des buttersauren Salzes beträgt: 20,9 Proc. Die bei 160° — 161° destillirte Säure ist also eine chemische Verbindung und kein Gemenge. Sie kann dem Siedepunkte und der folgenden Analyse des Natriumsalzes, sowie der früher angeführten Analyse nach nur normale Buttersäure sein.

Die Analyse des Natriumsalzes ergab die in der folgenden Zusammenstellung mitgetheilten Resultate:

|                   | ber.         | gef. |
|-------------------|--------------|------|
| C <sup>4</sup> == | 43,6         | 43,9 |
| H <sup>7</sup> == | 6,4          | 6,5  |
| Na ==             | 20,9         | 21,0 |
| O <sup>2</sup> == | 29,1         | —    |
|                   | <u>100,0</u> |      |

Das spez. Gewicht der Säure wurde bei + 18° zu 0,961 gefunden. Pelouze und Gelis fanden für die Buttersäure 0,963 bei + 15°.

II. Das zweite, bei etwa 200° siedende Product zeigte bei der Rectification, dass ein grosser Theil von 195° bis 202° destillirte. Dieses Product wurde zunächst analysirt. Es ergab 65,4 Proc. Kohlenstoff und 9,9 Proc. Wasserstoff. Diese Zahlen entsprechen keiner einfachen Formel. Desshalb wurden neue Rectificationen vorgenommen und dabei erkannt, dass der grössere Theil nun etwas niedriger, nämlich zwischen 195° und 198° destillirte. Die Analyse davon ergab 64,2 Proc. Kohlenstoff und 10,2 Proc. Wasserstoff. Bei einer Vermehrung des Wasserstoffs war also eine Verminderung des Kohlenstoffs eingetreten. Diess deutete darauf hin, dass der Siedepunkt der reinen Verbindung noch niedriger liegen müsse. Durch abermalige wiederholte Destillationen wurde desshalb dieser Theil weiter gereinigt und die kleinen verbleibenden höher siedenden Mengen entfernt. So wurde schliesslich ein Product erhalten, welches zwischen 190° und 195° übergang. Dasselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel: C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup> entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

|                    | ber.         | gef. |
|--------------------|--------------|------|
| C <sup>6</sup> ==  | 62,1         | 62,8 |
| H <sup>12</sup> == | 10,4         | 10,3 |
| O <sup>2</sup> ==  | 27,5         | —    |
|                    | <u>100,0</u> |      |

Diese Säure hat also die Zusammensetzung einer Capronsäure. Ihrem Siedepunkt nach ist sie nicht identisch mit der normalen Capronsäure (205°), der Isobutyl-Essigsäure (199,7°) und der Dimethyl-aethyl-Essigsäure (187°). Von der Methyl-isopropyl-Essigsäure ist der Siedepunkt nicht bekannt und von der Diaethyl-Essigsäure fand ihn neuerdings Saytzett<sup>1)</sup> bei 190° liegend. Der Bildungsweise unserer Säure nach kann dieselbe nur als ein

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXCI p. 351.



Aethylsubstitutionsproduct angesehen werden und zwar entweder als Aethylbuttersäure d. i. normale Capronsäure oder als Diaethyl-Essigsäure. Da ihr Siedepunkt mit dem der ersteren Säure nicht übereinstimmt, wohl aber mit dem der Letzteren, so unterliegt es

keinem Zweifel, dass sie Diaethyl-Essigsäure:  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$  ist.

III. Das dritte bei etwa 260° siedende Product, dessen Menge nur gering war, wurde rectificirt und der zwischen 240° und 260° destillirende Theil analysirt. Gefunden wurden: 71,5 Proc. Kohlenstoff und 8,7 Proc. Wasserstoff; diess entspricht einem Mischungsgewichtsverhältniss vom Kohlenstoff:Wasserstoff = 1 : 1,44. Darnach kann die Säure auf keinen Fall der Fettsäurereihe, in welcher das Verhältniss = 1 : 2 ist, angehören, sie kann also nicht ein weiteres Aethyl-Substitutionsproduct der Essigsäure oder der Buttersäure sein. Als ein Substitutionsproduct der Essigsäure oder der Buttersäure wird sie aber ihrer Entstehungsweise nach aufgefasst werden müssen. Am einfachsten erscheint es sie als ein Substitutionsproduct der Buttersäure zu betrachten und zwar der normalen Buttersäure, in welcher 3 Mgte Wasserstoff durch 3 Mgte Aethenyl ( $\text{C}^2\text{H}^3$ ) ersetzt worden sind. Dann käme ihr als Triäthenyl-Buttersäure die Formel:  $\begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3)^3 \\ \text{C} \text{ O} \\ \text{OH} \end{array}$  =  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^2$  zu, mit welcher nahezu die bei

der Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmen.

|                   | ber.         | gef. |
|-------------------|--------------|------|
| $\text{C}^{10}$ = | 72,3         | 71,5 |
| $\text{H}^{14}$ = | 8,4          | 8,7  |
| $\text{O}^2$ =    | 19,3         | —    |
|                   | <hr/> 100,0. |      |

Der Siedepunkt der reinen Säure wird jedenfalls über 250°, nahe 260° liegen.

Für die ihr beigelegte Formel, d. h. dass sie ein Substitutionsproduct sei, in welches für Wasserstoff nicht der Kohlenwasserstoffrest des angewandten Alkohols, sondern der um 2 Mgte Wasserstoff ärmere Rest eingetreten sei, kann die Bildungsweise der Ameyl-Valeriansäure (vergl. oben p. 58) angeführt werden.

IV. Das vierte Product der Einwirkung, die feste Säure, welche sich bei der Rectification der um 200° und etwas

darüber destillirenden Partieen vornehmlich ausschied, wurde durch starke Abkühlung der betreffenden ölförmigen Mengen erhalten. Die ölförmigen Säuren wurden möglichst durch Abtropfenlassen entfernt, der feste Rückstand dann mit wenig ganz reinem Aether digerirt, worin sich hauptsächlich das noch anhängende Oel löste, und diese Behandlung mehremale wiederholt, bis die feste Säure nahezu weiss erschien. Als sie darnach in mehr Aether gelöst und aus dieser Lösung auskrystallisiren geworden war, erschien sie doch noch schwach gelblich gefärbt. Bei einem Versuche ihren Schmelzpunkt zu bestimmen wurde beobachtet, dass sie noch etwas unter ihrem Schmelzpunkt in schönen langen völlig farblosen Nadeln sublimirt. Desshalb wurde sie in einem Röhrchen im Paraffinbade bei einer Temperatur von  $160^{\circ}$  durch wiederholte Sublimation gereinigt.

Der Schmelzpunkt der reinen farblosen Säure liegt bei  $166^{\circ}$ , ihr Erstarrungspunkt bei  $164^{\circ}$ . Die Analyse ergab für sie die Formel:  $C^9H^{10}O^2$ . Das ist die Formel der Mesitylensäure, deren Schmelzpunkt gleichfalls bei  $166^{\circ}$  liegt. Die Sublimirbarkeit unserer Säure, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und Fällbarkeit dieser Lösung durch Wasser, ihre Löslichkeit in Aether sind alles Eigenschaften, welche die Mesitylensäure besitzt, so dass an der Identität beider Säuren nicht zu zweifeln ist.

|          | ber.          | gef. |
|----------|---------------|------|
| $C^9$    | = 72,0        | 71,2 |
| $H^{10}$ | = 6,7         | 6,7  |
| $O^2$    | = 21,3        | —    |
|          | <u>100,0.</u> |      |

Die geringe Menge, welche von ihr erhalten wurde, ermöglichte eine weitere Untersuchung derselben nicht.

### B. Gebildete Ketone.

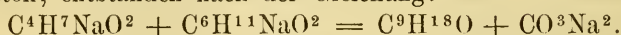
Das mit den Wasserdämpfen erhaltene Destillat wurde mit festem Chlorcalcium versetzt, um die Ketone daraus möglichst abzuscheiden, darauf wurden diese in Aether gelöst und nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade, um sie von noch etwa beigemengtem Aethylalkohol zu befreien, wiederholt mit Chlorcalciumlösung geschüttelt. Sie wurden nun entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Ihre Menge war nur gering. Erhalten wurden zwei Producte, eines, welches zwischen  $180^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  und eines, welches zwischen  $280^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  destillirte.

Neue Rectificationen konnten der geringen Menge halber nicht vorgenommen werden.

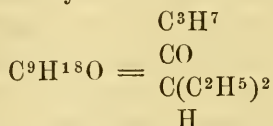
1. Das zwischen 180° und 190° Destillirende ergab bei der Analyse Zahlen, welche für dasselbe die Formel:  $C^9H^{18}O$  ergeben.

|          | ber.          | gef. |
|----------|---------------|------|
| $C^9$    | = 76,1        | 76,0 |
| $H^{18}$ | = 12,7        | 12,7 |
| $O$      | = 11,2        | —    |
|          | <u>100,0.</u> |      |

Es erscheint darnach als ein gemischtes, aus der gebildeten Buttersäure und Diaethyl-Essigsäure hervorgegangenes Keton, entstanden nach der Gleichung:



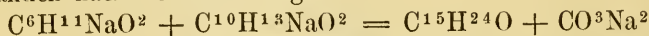
Darnach ist es also sehr wahrscheinlich aufzufassen als: Propyl-Diaethylmethyl-Keton von der Constitution:



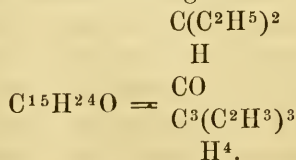
2. Das zwischen 280° und 300° Destillirende ergab bei der Analyse das folgende Resultat, wonach ihm die Formel:  $C^{15}H^{24}O$  zukommt.

|          | ber.          | gef. |
|----------|---------------|------|
| $C^{15}$ | = 81,8        | 81,3 |
| $H^{24}$ | = 10,9        | 11,0 |
| $O$      | = 7,3         | —    |
|          | <u>100,0.</u> |      |

Darnach erscheint es als ein gemischtes Keton der gebildeten Dimethyl-Essigsäure und Triäthylenyl-Buttersäure, entstanden nach der Gleichung:



Es ist also wohl aufzufassen als: Diaethylmethyl-Triäthylenylpropyl-Keton von folgender Constitution:



## 2. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat und Natriumacetat.

Es wurde auf analoge Weise wie beim Aethylat verfahren: Angewandt wurden 50 Gramme alkoholfreies Natriummethylat auf 75 Gramme Natriumacetat und der Versuch mit diesen Mengen neunmal wiederholt. Ueber jede dieser fein gepulverten Portionen wurde das trockne Kohlenoxyd in langsamen Strom ungefähr 4 Tage lang geleitet. Diess musste geschehen, weil die Absorption desselben nur verhältnissmässig langsam erfolgte, viel langsamer als bei der Anwendung von Aethylat, obwohl auch eine Temperatur von  $200^{\circ}$  angewandt wurde. Dem entsprechend war auch, trotzdem im Ganzen 500 Gramme Natriummethylat und 750 Gramme Natriumacetat verwandt worden waren und trotzdem das Kohlenoxydgas so langsam zugeleitet wurde, die Bildung von ketonartigen Producten so gering, dass sie kaum wahrnehmbar waren und hatte die Bildung von Säuren in einem viel geringeren Grade stattgefunden, als es bei der Anwendung von Aethylat der Fall war: sie war so gering, dass nur nahezu reine Producte durch Rectification erhalten werden konnten.

Aus dieser Thatsache im Vergleich zu den Mengen, welche andere Alkoholate an Ketonen und Säuren bei gleicher Behandlung lieferten, ergiebt sich, dass die Substitution des Wasserstoffs der Säure durch den Kohlenwasserstoffrest des Alkohols um so schwerer vor sich geht, je niedrigeren Kohlenstoffgehalt dieser Rest besitzt, und um so leichter, je höherer Kohlenstoffgehalt demselben zukommt.

Die nach möglichster Entfernung der Essigsäure durch Rectification gewonnenen geringen Mengen von Säuren ergaben, dass sie aus zwei Producten bestanden, von denen das eine etwa bei  $140^{\circ}$ , das andere etwa bei  $220^{\circ}$  siedete.

Um zu erfahren, welchen Säurereihen, ob der Reihe der Fettsäuren, oder Oelsäuren oder noch wasserstoffärmeren Säuren die erhaltenen Producte angehörten, wurden die von  $130^{\circ}$ — $145^{\circ}$  und die von  $210^{\circ}$ — $230^{\circ}$  übergegangenen Parteen analysirt.

1. Das von  $130^{\circ}$ — $145^{\circ}$  Destillirende entspricht seiner Zusammensetzung nach einer mit etwas Essigsäure noch verunreinigten Propionsäure, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:



|         | ber.         | gef. |         | ber.         |
|---------|--------------|------|---------|--------------|
| $C^3 =$ | 48,7         | 47,0 | $C^2 =$ | 40,0         |
| $H^6 =$ | 8,1          | 7,7  | $H^4 =$ | 6,7          |
| $O^2 =$ | 43,2         | —    | $O^2 =$ | 50,3         |
|         | <u>100,0</u> |      |         | <u>100,0</u> |

2. Das von  $210^{\circ}$ — $230^{\circ}$  Destillirende entspricht seiner Zusammensetzung nach ebenfalls einem Glied der Fettsäurereihe, wie sein hoher Wasserstoffgehalt beweist, und zwar deuten die gefundenen Resultate darauf hin, dass es wohl eine tetra- oder penta-methylirte Propionsäure enthält, wie folgende Zusammenstellung darthut:

|               | ber.              | gef. |                 | ber.          | H |
|---------------|-------------------|------|-----------------|---------------|---|
| $C^2(CH^3)^5$ | $C^8 =$ 66,7      | 68,1 | $C^7 =$ 64,6    | $C^2(CH^3)^4$ |   |
| $C O$         | $= H^{16} =$ 11,1 | 10,2 | $H^{14} =$ 10,8 | $= C O$       |   |
| $OH$          | $O^2 =$ 22,2      | —    | $O^2 =$ 24,6    | $OH$          |   |
|               | <u>100,0</u>      |      |                 | <u>100,0</u>  |   |

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass eine Verwandlung des Methyls ( $CH^3$ ) in Formyl ( $CH$ ) unter Wasserstoffverlust unter diesen Umständen nicht eintritt, dasselbe also beständiger als das Aethyl, welches doch Aethenyl-Substitutionsproducte geliefert hat, ist und viel beständiger als das Amyl, welches sehr leicht Amenyl-Substitutionsproducte erzeugen lässt.

#### IV.

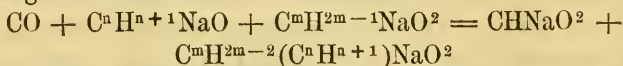
### Mittheilung einiger mit dem Vorhergehenden in Zusammenhang stehender Versuche.

Von

A. Geuther und O. Froelich.

#### 1. Einwirkung von Zink auf Natriumaethylat und Natriumacetat.

Die Erkenntniss, dass die Wirkung des Kohlenoxyds auf ein Gemenge von Alkoholat und Salz zunächst nach der allgemeinen Gleichung:



vor sich gehe, also Natriumoxyl und Wasserstoff d. i. in Summa Natriumhydroxyd aus den Edukten weggenommen werden müsse, legte nahe zu versuchen, ob auch nicht andere Körper als das Kohlenoxyd im Stande seien diese Natriumhydroxyderzeugung zu

bewirken. Wir dachten dabei an das Zink, welches, wenn es sich auch nicht mit dem Natriumhydroxyd, wie das Kohlenoxyd direct vereinigt, es sich doch mit demselben unter Wasserstoffentwicklung in Natrium-Zinkoxyd umsetzen kann, und haben deshalb seine Wirkung auf das Gemische versucht.

In die alkoholische Lösung von 34 Gramm Natriumaethylat wurden 40 Gramm feingepulvertes, wasserfreies Natriumacetat geschüttet, der überschüssige Alkohol aus dem Oelbade abdestillirt und das fein gepulverte innige Gemenge mit 50 Gramm über Schwefelsäure getrockneten Zinkstaub rasch zusammengerieben. Diese Mischung wurde nun in einer mit einer Vorlage und einem Gasleitungsrohr versehenen Retorte längere Zeit im Oelbade auf  $240^{\circ}$  —  $250^{\circ}$  erhitzt. Dabei trat ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas auf, welches mit atmosphär. Luft gemengt beim Anzünden verpuffte. Als die Gasentwicklung, welche erst gleichmässig stark war und mit der Zeit schwächer wurde, ganz aufgehört hatte, wurde der Retorteninhalt in Wasser gelöst, vom überschüssigen Zink abfiltrirt und die Lösung so lange am Kühler gekocht, bis aller Alkohol überdestillirt war. Das Destillat wurde mit Aether geschüttelt, dieser mit Chlorcalciumlösung bis zur Entfernung mitgelösten Alkohols gewaschen, entwässert und der Aether dann vorsichtig abdestillirt. Es hinterblieb eine so geringe Menge von Ketonen, dass ihre weitere Untersuchung nicht wohl möglich war, obwohl der Versuch mit den oben angeführten Mengen im Ganzen viermal ausgeführt worden war.

Die Lösung des Retortenrückstandes wurde nun mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, im sauren Destillat, worauf ölige Tröpfchen schwammen, Chlorcalcium gelöst und mit alkoholfreiem Aether geschüttelt. Der Aether wurde entwässert, im Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibenden Säuren fractionirt destillirt. Der Haupttheil destillirte bis  $170^{\circ}$ , der Rest bis  $240^{\circ}$ . Aus dem letzteren Theile krystallisirte eine feste Säure aus. Nach wiederholten Rectificationen wurde erhalten eine Säure, welche zwischen  $160^{\circ}$  und  $163^{\circ}$  siedete und eine solche, welche zwischen  $190^{\circ}$  und  $195^{\circ}$  überging. Die erstere war normale Buttersäure, die letztere, von welcher nach wiederholten Rectificationen das zwischen  $189^{\circ}$  und  $193^{\circ}$  destillirte nochmals analysirt wurde, war Diaethyl-Essigsäure.

| Buttersäure :     |              | Diaethyl-<br>Essigsäure : |                    | gef.              |                   |
|-------------------|--------------|---------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
|                   | ber.         | gef.                      | ber.               | Sdp.<br>190°—193° | Sdp.<br>189°—193° |
| C <sup>4</sup> == | 54,6         | 55,0                      | C <sup>6</sup> ==  | 62,1              | 66,0              |
| H <sup>8</sup> == | 9,1          | 9,2                       | H <sup>12</sup> == | 10,4              | 9,8               |
| O <sup>2</sup> == | 36,3         | —                         | O <sup>2</sup> ==  | 27,5              | —                 |
|                   | <u>100,0</u> |                           |                    | <u>100,0.</u>     |                   |

Die feste Säure, welche nur in geringer Menge entstanden war, wurde möglichst vollständig zu gewinnen versucht und durch mehrmalige Sublimationen gereinigt. Nach dem Stehen der Schwefelsäure ergab sich ihr Schmelzpunkt zu 168°. Der Schmelzpunkt der Mesitylensäure liegt bei 166°.

Aus dem Vorstehenden folgt also, dass das Zink in der That eine Einwirkung auf die Gemenge von Alkoholat und Salz äussert und zwar eine solche, durch welche dieselben sauren Producte erzeugt werden wie bei der Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Gemenge.

## 2. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumaethylat und Natriumhydroxyd.

Der oben mitgetheilte Versuch der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumhydroxyd und Natriumamylat hatte die gleichen Producte ergeben, wie bei der Anwendung von Amylat und Valerianat. Desshalb wurde derselbe mit Natriumaethylat ebenfalls angestellt.

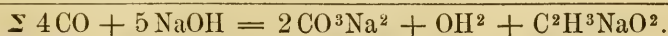
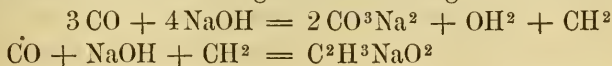
45 Gramme trocknes feingepulvertes Natriumaethylat wurden mit 27 Grammen wasserfreien feingepulverten Natriumhydroxyds innig gemischt, in ein Rohr gefüllt und bei 160° ein Strom trocknen Kohlenoxydgases darüber geleitet. Das Kohlenoxyd wurde reichlich absorbirt. Der Versuch wurde mit den angegebenen Mengen viermal ausgeführt. Als die Kohlenoxydabsorption aufgehört hatte, wurde der Röhreninhalt in Wasser gelöst und so lange am Kühler gekocht, bis aller Alkohol abdestillirt war. Derselbe wurde wie beim vorhergehenden Versuche auf Ketone untersucht. Solche waren kaum vorhanden. Die zurückbleibende wässrige Lösung wurde nun mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das stark saure Destillat zeigte nur einige kleine Oeltröpfchen. Nachdem es mehreremale wieder destillirt worden war, um zu sehen, ob die Menge der öligen Tröpfchen sich vermehre, wurde dasselbe mit Natriumcarbonat neutralisirt, stark

concentrirt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit alkoholfreiem Aether geschüttelt. Dasselbe hinterliess, nachdem es entwässert und durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt worden war, eine geringe Menge einer stark sauer und stechend riechenden Flüssigkeit, welche zum grössten Theil bei 100° destillirte, also Ameisensäure war, wie auch ihr übriges Verhalten zeigte. Nur wenige Tropfen destillirten höher bis 160°, enthielten also wohl etwas Buttersäure.

Das Resultat dieses Versuches ist also, dass bei Anwendung von Aethylat und Natriumhydroxyd kaum etwas Keton und substituirt Säure, dagegen viel Ameisensäure gebildet wird.

### 3. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumhydroxyd.

Das Resultat des vorigen Versuches, die bedeutende Bildung von Ameisensäure, erklärt sich durch die Annahme, dass das Natronhydrat bei 160° durch das Kohlenoxyd leicht in ameisen-saures Salz verwandelt wird, offenbar viel leichter, als wenn auf befeuchtetes Natronhydrat bei nur 100° das Gas einwirkt. Diess durch den Versuch zu prüfen wurden etwa  $2\frac{1}{4}$  Kubikfuss (= 0,053 Kubikmeter) Kohlenoxydgas über 150 Gramme ganz wasserfreies feingepulvertes Natronhydrat, das sich in einem Rohr befand, bei 160° geleitet. Es fand reichliche Absorption statt. Die durch Destillation der wässrigen Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltene Säure wurde mittelst Bleicarbonat in das Bleisalz verwandelt und so 100 Gramm reines, wohl krystallisirtes ameisen-saures Salz erhalten. Die zuletzt verbleibende Mutterlauge wurde mit reinem Natriumcarbonat gekocht und das nun Natriumsalz enthaltende Filtrat zur Trockne gebracht und mit absolut. Alkohol ausgekocht. Derselbe hinterliess nach dem Filtriren und Abdestilliren ein weisses Natriumsalz, dessen Natriumgehalt zu 31,9 Proc. gefunden wurde. Da das Natriumformiat 33,8 Proc. Natrium verlangt, so war also eine kleine Menge eines Salzes mit höherem Kohlenstoffgehalt (essigsäures?) vorhanden. Es ist möglicherweise nach den folgenden Gleichungen entstanden:





#### 4. Einwirkung von Kohlenoxyd und Aethylen auf Natriumhydroxyd.

Da das Kohlenoxyd in höherer Temperatur so leicht mit dem Natriumhydroxyd sich zu Ameisensaurem Salz vereinigt, und da das Vorhandensein einer kohlenstoffreicheren Säure im vorigen Versuch durch die Einwirkung von  $\text{CH}_2$  und  $\text{CO}$  auf  $\text{NaOH}$  erklärt werden konnte, so war es vielleicht möglich bei gleichzeitigem Vorhandensein von Aethylengas auch die Bildung von propionsaurem Salz zu erreichen. Um diess zu prüfen wurden etwa 2 Kubikfuss eines aus gleichen Volumen bestehenden Gemenges von Kohlenoxyd und Aethylengas über bis auf  $180^\circ$  erhitztes gepulvertes Natronhydrat, das sich in einem Rohr befand, geleitet und im Uebrigen so, wie beim vorigen Versuch verfahren. Nachdem etwa 50 Gramme Ameisensaures Blei auskrystallisirt waren, wurde die restirende Mutterlauge mit reinem Natriumcarbonat im Ueberschuss gekocht, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit absol. Alkohol ausgekocht. Nach dem Filtriren und Abdestilliren desselben hinterblieb ein Natriumsalz, dessen Natriumgehalt zu 28,2 Proc. gefunden wurde, eine Zahl die zwischen denen liegt, welche Ameisensaures (33,8 Proc.) und propionsaures (24,0 Proc.) Natron verlangt. Da das Salz wirklich noch viel Ameisensäure enthielt, so wurde seine wässrige Lösung mit überschüssigen Silbernitrat versetzt und gekocht, um die Ameisensäure zu zerstören, darnach vom reducirten Silber abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, mit absol. Alkohol behandelt und das darin gelöste Salz, welches nur aus einer geringen Menge bestand, auf seinen Natriumgehalt untersucht. Derselbe wurde zu 27,0 Proc. gefunden, eine Zahl, welche noch immer beträchtlich grösser ist als die, welche das propionsaure Salz verlangt, aber kleiner ist, als die, welche essigsaures Salz erfordert (28,0 Proc.). Darnach sieht es so aus, als ob wirklich eine kleine Menge von Propionsäure mit entstanden wäre, die bei weitem grösste Menge von Aethylen aber war also unverändert geblieben.

Dass Aethylen von Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von  $200^\circ$  nicht aufgenommen, resp. dabei kein Natriumaethylat gebildet wird, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt.

#### 5. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumphenylat.

Um zu prüfen, ob Kohlenoxyd das Natriumphenylat bei höherer Temperatur vielleicht in Benzoësäure überzuführen vermöge,

wurde über, nach Kolbe's Vorschrift bereitetes trocknes feingepulvertes Natriumphenylat bei 160° trocknes Kohlenoxydgas geleitet. Das Kohlenoxyd wurde nicht absorbirt, das Phenylat blieb unverändert. Es konnte daraus nur wieder Phenol, aber keine Benzoësäure erhalten werden.

---

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Versuche sind die folgenden:

- I. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate in höherer Temperatur entsteht:
  1. bei Anwendung von Aethylat: Propionsäure;
  2. bei Anwendung von Methylat: Essigsäure;
  3. bei Anwendung von Amylat: keine Capronsäure, sondern Valeriansäure und substituirte Valeriansäuren und zwar sind diese Letzteren Amenyl- ( $C^5H^9$ ) -Substitutionsproducte der Valeriansäure.
  4. Dieselben Säuren entstehen auch bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein inniges Gemenge von Natriumhydroxyd und Amylat bei höherer Temperatur, vorzüglich aber bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Amylat und Valerianat unter diesen Umständen. Daneben bilden sich Ketone dieser Säuren.
- II. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Alkoholat und Kohlenstoffsäure-Salz entsteht ausser den Ketonen:
  1. bei Anwendung von Methylat und Acetat:
    - a. Propionsäure,
    - b. Tetra- oder Penta-Methyl-Propionsäure;
  2. bei Anwendung von Aethylat und Acetat:
    - a. normale Buttersäure,
    - b. Diaethyl-Essigsäure,
    - c. Triaethenyl-Buttersäure,
    - d. Mesitylensäure;
  3. bei Anwendung von Amylat und Valerianat:
    - a. Amenyl-Valeriansäure,
    - b. Diamenyl-Valeriansäure.

Jena, August 1878.

A. Geuther.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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\\_Supp\\_I](#)

Autor(en)/Author(s): Froelich Oscar

Artikel/Article: [Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die alkoholfreien Natriumalkoholate des Aethyl-, Methyl- und Amyl-Alkohols bei höherer Temperatur. 46-71](#)