

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton;

von

Paul C. Freer.

Die Einwirkung von Natrium auf Aceton wurde schon vor längerer Zeit von Fittig¹⁾ studirt, welcher, gestützt auf Löwig's und Weidmann's Erfahrungen²⁾ die Beobachtung machte, dass sich dabei kein permanentes Gas entwickelt. Augenscheinlich hat Fittig nicht den in Aceton unlöslichen Körper isolirt, sondern das Produkt der Einwirkung von Natrium auf Aceton nur auf Pinakon verarbeitet. Kürzlich hat Beckmann³⁾ eine Anzahl von Reactionen beschrieben, welche zwischen Aldehyden sowie Ketonen und metallischem Natrium stattfinden; er studirte dabei die Einwirkung von Natrium auf

Acetophenon, wobei ein Körper $(C_6H_5)_2C \begin{matrix} \swarrow ONa \\ \searrow Na \end{matrix}$ entsteht,

welcher sehr unbeständig ist und beim Lösen in Wasser Benzhydrol erzeugt. Offenbar war hier ein Natriumatom mit Sauerstoff in Verbindung getreten.

Dass im Aceton ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden könne, war bei der Aehnlichkeit zwischen Aceton und Acetessigester wahrscheinlich. Uebergiesst man Natrium mit Aceton, so erfolgt eine heftige Reaction, das Aceton geräth ins Sieden, und ein weisser, flockiger Körper scheidet sich ab; dabei wird ein Gas entwickelt, welches brennbar ist und offenbar Wasserstoff darstellt. Die Menge dieses Gases ist aber nicht so gross als man erwarten sollte; ein Theil wird augenscheinlich dazu verwendet, um das heisse und concentrirte Aceton zu reduciren. Nach einiger Zeit wird das Ganze in einen dicken Brei verwandelt, welcher einen sehr unbeständigen, in Aceton unlöslichen Körper enthält; dieser verändert sich rasch an der Luft, indem er sich dunkelroth färbt und offenbar pinakonartige, hochsiedende Produkte liefert.

Bessere Resultate erhält man, wenn man das metallische Natrium in fein zertheiltem Zustande mit einem grossen Volum wasserfreien Aethers bedeckt, und dann Aceton, mit Aether verdünnt, mittelst Tropftrichters zusetzt; dabei lässt man während der Dauer der Reaction einen Strom von trockenem und reinem Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Das Acetonnatrium scheidet sich in weissen Flocken ab, und da die Reaction langsam und ruhig verläuft, findet wenig Zersetzung und Reduction statt. Nachdem alles metallische Natrium verschwunden ist, wird der Niederschlag rasch mit der Pumpe filtrirt, mit Aether gewaschen, auf einen Thonteller gestrichen

¹⁾ Fittig, Ann. Chem. 110, 25; 114, 54.

²⁾ Dies. Journ. 21, 54.

³⁾ Ber. 22, 912.

und im Vacuum über Paraffin getrocknet. Dieser Theil der Operation muss mit der grössten Geschwindigkeit geschehen, da selbst bei höchster Eile einige Zersetzung stattfindet. Die Natriumbestimmungen zeigen immer einen Ueberschuss von Natrium und das Produkt ist meistens schwach rosa gefärbt.

	1. 0,4760 Grm. Substanz gaben 0,4434 Grm. Na ₂ SO ₄ .		
	2. 0,5525 Grm. Substanz gaben 0,5547 Grm. Na ₂ SO ₄ .		
	Berechnet für	Gefunden:	
	CH ₃ -CONa=CH ₂ :	1.	2.
Na	28,75	30,17	32,63 %.

Diese Analysen zeigen wenigstens, dass ein Atom Natrium auf ein Molekül Aceton kommt. Das feste Natriumacetonat, mit verdünnter Salzsäure behandelt, regenerirt Aceton, welches letzteres durch die Jodoformreaction, sowie durch Bildung der löslichen Verbindung mit gefälltem Quecksilberoxyd nachgewiesen wurde. Um die Natur des Gases, welches sich entwickelt, zu erfahren, wurde eine kleine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen war, mit $\frac{1}{20}$ Grm. fein gepulvertem Natrium beschickt, alle Luft mittelst Ligroin aus dem Apparat verdrängt und dann Aceton durch den Trichter zugesetzt, während das Gas über Wasser aufgefangen wurde. Das Gas wurde nun durch wiederholtes Waschen mit Alkohol und Wasser von Kohlenwasserstoff befreit, nach welcher Operation die Menge desselben der berechneten entsprach. Nun wurde es in ein Eudiometer übertragen, mit Sauerstoff gemischt und explodiren gelassen. Nach der Explosion wurde zu der rückständigen Menge Gas etwas Kalilauge gesetzt, wobei sich das Volum nach längerem Stehen nicht verminderte, es war also Wasserstoff bei der ursprünglichen Reaction entstanden.

Um die Constitution des Produktes der Einwirkung zu studiren, wurde auf oben angegebene Weise je ein Gramm Natrium in Acetonat verwandelt, und zu diesem die berechnete Menge Chlorkohlensäureester langsam zugesetzt, wobei eine heftige Reaction sofort eintrat. Der Aether fing an zu siedern, und ohne Erhitzung war die Einwirkung bald zu Ende. Wasser wurde nun zugesetzt, um gebildetes Chlornatrium zu lösen, das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der Aether abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und die gesammte Menge von fünf Operationen fractionirt. Dabei entsteht als Hauptprodukt ein Oel, welches zwischen 126° und 130° siedet. Dieses wurde durch wiederholtes Fractioniren als eine farblose, stark pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

1. 0,1089 Grm. Substanz gaben 0,2275 Grm. CO₂ u. 0,1021 Grm. H₂O.
2. 0,1655 Grm. Substanz gaben 0,3518 Grm. CO₂ u. 0,1462 Grm. H₂O.

472 Freer: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_6H_{10}O_3$:	1.	2.
C	55,40	56,96	56,96 %
H	7,60	10,10	9,64 „

Berechnet für Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$: C=73,47 %, H=10,20 %.

Das Resultat dieser Analysen zeigt, dass kein Mesityloxyd vorliegt, aber ebenso wenig stimmen die Zahlen mit einem, dem Acetessigester isomeren Körper. Um nun zu sehen, ob Mesityloxyd bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton entsteht, wurde die Operation wie oben angegeben durchgeführt, nur dass der Zusatz von Chlorkohlensäureester unterlassen wurde. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein geringer Rückstand, welcher, von fünf Operationen vereinigt, der Destillation unterworfen wurde. Das so gebildete Oel siedete zwischen 125° — 130° , und hatte alle Eigenschaften des Mesityloxyds. Eine geringe Menge Mesityloxyd wird also bei jeder Operation gebildet. Um das Produkt der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetat von dieser Verbindung zu befreien, wurde das oben analysirte, bei 128° — 129° siedende Oel mit Phenylhydrazin behandelt. Dabei trat Erwärmung und Abscheidung von Wasser ein.

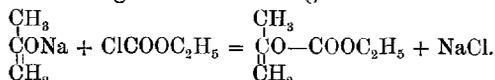
Das Oel wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, mit Säure gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Das Produkt siedete bei 128° — 129° , besass einen fruchtähnlichen Geruch, reagirte nicht mit Phenylhydrazin und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1371 Grm. Substanz gaben 0,2785 Grm. CO_2 u. 0,1149 Grm. H_2O .		
	Ber. für $C_6H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	55,40	55,10 %
H	7,60	9,19 „

Das Produkt stimmt also jetzt annähernd mit den Zahlen für Acetessigester. Zwei Dampfdichtebestimmungen im Anilindampf ergaben folgende Zahlen:

I. Substanz 0,1359 Grm.		II. Substanz 0,2040 Grm.	
$t = 30^{\circ}$	$v = 29,6$ Ccm.	$t = 29^{\circ}$	$v = 58$ Ccm.
$B = 733$ Mm.	$D = 4,27$	$B = 733$ Mm.	$D = 4,44$
Berechnet D für $C_6H_{10}O_3 = 4,50$.			

Da das Semester zu Ende ist und meine Substanz nicht mehr ausreicht, um die Analysen und Reinigungsmethoden fortzusetzen, so kann ich an dieser Stelle nur die Vermuthung aussprechen, dass hier ein Isomeres des Acetessigesters vorliegt, entstanden nach folgender Gleichung:



Ich gedenke diese Untersuchung fortzusetzen.

Chemisches Laboratorium, University of Michigan.