Schließlich muß ich meinem Assistenten, Herrn Lohmann, der mir bei der Ausführung der beschriebenen Versuche stets behülflich war, meinen besten Dank aussprechen.

Kasan, Juli 1867.

9) Ueber die Isomerie der Ketone;
von A. Popoff.

Meine früheren Versuche *) haben gezeigt, daß das Methylamylketon $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{Bmatrix}$, ob dasselbe durch Einwirkung von Chlorcaproyl auf Zinkmethyl, oder durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkamyl gewonnen wird, höchst wahrscheinlich immer ein und derselbe Körper ist. Ich habe nämlich gefunden, daß die nach beiden Methoden dargestellten Ketone sich einander gleich verhalten und bei der Oxydation Valeriansäure und Essigsäure liefern. Bei der fractionirten Fällung der neutralisirten sauren, durch Oxydation der Ketone gewonnenen Destillate mit salpetersaurem Silber erhielt ich valeriansaures Silber als ersten Niederschlag, während der letzte Niederschlag essigsaures Silber war. Es stimmte jedoch damals der Silbergehalt der mittleren, aus beiden Ketonen erhaltenen Portionen von Silbersalz nicht ganz überein, so daß man glauben konnte, es seien die relativen Mengen der bei der Oxydation des einen und des anderen Ketons gebildeten Säuren nicht gleich. Da die Frage über Identität oder Isomerie von Ketonen interessant und in theoretischer Hinsicht

*) Zeitschr. f. Chemie f. 1865, S. 577; Bullet. de la soc. chim. de Paris 1866, Janv., p. 36.

nicht unwichtig erschien, so habe ich unternommen, das Methylamylketon auf beide Weisen in gröfserer Menge und in möglichst reinem Zustande darzustellen und die Oxydationsproducte einem genaueren vergleichenden Studium zu unterwerfen. Um meinen Resultaten eine gröfsere Sicherheit zu verleihen und mich zu überzeugen, dafs dieselben sich nicht nur auf Methylamylketon beziehen, sondern eine allgemeine für alle Ketone gültige Regel zeigen, habe ich nun auch zwei Portionen von Methyläthylketon durch verschiedene, den oben erwähnten entsprechende Methoden bereitet und verglichen.

Zwei Portionen von Methylamylketon, die eine durch Einwirkung von Chlorcaproyl auf Zinkmethyl (A), die andere durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkamyl (B) gewonnen, wurden wiederholt mit zweifach-schwefligsaurem Natrium behandelt. Die zum zweitenmal erhaltenen Krystalle wurden zwischen Fließpapier gut ausgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und mit einer concentrirten Lösung von Potasche zersetzt. Die abgeschiedenen Ketone wurden, nachdem dieselben überdestillirt waren, mit geschmolzener Potasche entwässert und nochmals mit Thermometer destillirt. Die beiden Portionen zeigten denselben Kochpunkt.

Zur Oxydation nahm man 4,2682 Grm. vom Keton A und 4,2683 Grm. vom Keton B. Die oxydirende Mischung wurde jedesmal aus denselben Materialien und auf gleiche Weise bereitet (75 Grm. zweifach-chromsauren Kaliums, 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser). Nach dem Zusatze von Keton wurde die Mischung in einem mit abwärts stehendem Kühler versehenen Kolben etwa zwei Stunden lang gelinde gekocht und dann 80 CC. davon abdestillirt. Nachdem darauf zu dem Kolbeninhalt noch 100 CC. Wasser zugesetzt waren, destillirte man weitere 80 CC. ab. Die sauren Destillate wurden mit kohlsaurem Natrium neu-

tralisirt, vorsichtig abgedampft und bei 100° getrocknet. Auf diese Weise wurden aus dem Keton A 5,4361 Grm. und aus dem Keton B 5,2078 Grm. Natronsalz erhalten. Diese Salze wurde auf gleiche Weise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und durch Destillation gleiche Volume von saurer Flüssigkeit von einem wie von dem anderen erhalten. Diese Destillate, mit reinem kohlensaurem Kalk gesättigt, gaben nach dem Abdampfen und Trocknen nahezu gleiche Quantitäten von krystallisirtem Kalksalz. Es wurden nämlich aus dem Keton A 4,2176 Grm. und aus dem Keton B 4,1853 Grm. Salz erhalten. Die äußere Gestalt dieser Salze war vollkommen gleich. — Nun wurden von jedem Kalksalze 1,4 Grm. abgewogen, in 20 CC. Wasser aufgelöst und auf gleiche Weise der fractionirten Fällung mit salpetersaurem Silber unterworfen. Zu allen Fällungen wandte man dieselbe Silberlösung an. Diese Lösung wurde aus einer Burette zugesetzt, der Niederschlag jedesmal mit kleiner Quantität Wasser abgewaschen, zwischen Fließpapier ausgepresst und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit diente jedesmal zu weiterer Fällung. Bei beiden parallelen Versuchen wurden zu den ersten Fällungen 0,6 CC., zu den zweiten und dritten Fällungen 0,8 CC. und zu den vierten (letzten) 1,2 CC. (ein Ueberschuß) Silberlösung angewandt.

Man erhielt dabei folgende Quantitäten von Silbersalzen :

	Keton A.	Keton B.
1. Fällung :	0,3320 Grm.	0,3048 Grm.
2. " "	0,1877 "	0,2269 "
3. " "	0,1957 "	0,1911 "
4. " "	0,3033 "	0,2759 "

Beim Glühen lieferten diese Salze folgende Quantitäten Silber :

	A.	B.
1)	0,1728 Grm.	0,1585 Grm.
2)	0,1022 "	0,1182 "
3)	0,1229 "	0,1199 "
4)	0,1929 "	0,1754 "

Dieses macht in Procenten :

	A.	B.
1. Fällung :	52,04 pC. Silber	52,00 pC. Silber.
2. " "	54,44 " "	52,09 " "
3. " "	62,80 " "	62,74 " "
4. " "	63,60 " "	63,57 " "

Da die bei der zweiten Fällung erhaltenen Niederschläge nicht vollkommen übereinstimmten und dieser Umstand entweder in der nicht vollkommenen Identität der Ketone oder in einem Versuchsfehler (und dieses schien wahrscheinlicher zu sein) liegen konnte, so habe ich die Oxydationsversuche wiederholt. Von jedem der zwei Ketone wurden zwei Portionen von je 2,0 Grm. oxydirt. Dabei erhielt man folgende Quantitäten Natronsaltz :

	A.	B.
1. Portion von Keton	3,3095 Grm.	3,2862 Grm.
2. " " "	3,1821 "	3,3276 "

Zur neuen Darstellung von Kalksalzen und weiterer Bearbeitung wurden die beiden zweiten Portionen genommen und auf die früher beschriebene Weise behandelt. Dabei erhielt man folgende Mengen von bei 100° getrocknetem Kalksalz :

A.	B.
3,0125 Grm.	3,1025 Grm.

Zur fractionirten Fällung nahm man je 1,6 Grm. von diesen Kalksalzen und löste sie in 20 CC. Wasser auf. Die zur Fällung angewandten Mengen von Silberlösung waren die folgenden : zu den ersten Fällungen je 0,7 CC., zu den zweiten und dritten je 1,0 CC., zu den vierten je 1,4 CC. Die gewonnenen Mengen von trockenen Silbersalzen waren :

	A.	B.
1. Fällung :	0,2622 Grm.	0,2875 Grm.
2. "	0,2436 "	0,2283 "
3. "	0,3627 "	0,3772 "
4. "	0,2882 "	0,2548 "

Beim Glühen hinterliessen dieselben folgende Mengen Silber :

	A.	B.
1. Fällung :	0,1367 Grm.	0,1505 Grm.
2. "	0,1924 "	0,2012 "
3. "	0,1456 "	0,1298 "
4. "	0,1828 "	0,1610 "

Dieses entspricht in Procenten :

	A.	B.
1)	52,13 pC. Silber.	52,84 pC. Silber.
2)	53,04 " "	53,84 " "
3)	59,77 " "	60,09 " "
4)	63,42 " "	63,19 " "

Um die Identität der von dem Keton A und B abstammenden Valeriansäure festzustellen, und um mich zu überzeugen, dafs bei der Oxydation auch wirklich nur Valeriansäure und Essigsäure entstehen, suchte ich diese Säuren abzuscheiden und näher zu studiren. Die beiden oben erwähnten, zur Umwandlung in Kalksalze nicht verbrauchten Portionen Natronsalz, nämlich 3,3095 Grm. aus dem Keton A und 3,2862 Grm. aus dem Keton B, wurden in hohen engen Proberöhren mit gleichen Mengen verdünnter Schwefelsäure übergossen und dann in beide Röhren gleiche Quantitäten einer sehr concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natrium gebracht. Beim Stehenlassen schwamm die Valeriansäure als eine ölige Schicht oben auf. Diese wurde abgehoben, mit etwas Wasser abgewaschen und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Die beiden erhaltenen Kalksalze und die zwei daraus weiter dargestellten Silbersalze sind ihrem Aussehen nach sowohl mit einander, wie mit den Kalk- und Silbersalzen, welche zum Ver-

gleiche aus einer in der Laboratoriumsammlung vorrätig gewesenen Valeriansäure dargestellt waren, ganz identisch gefunden worden. Alle Kalksalze bildeten nadelförmige, sternförmig gruppirte Krystalle und die Silbersalze krystallisirten in glänzenden Blättchen.

Beim Glühen hinterließen die krystallisirten Silbersalze folgende Mengen Silber :

0,1221 Grm. Salz aus dem Keton A 0,0653 Silber

0,1175 Grm. Salz aus dem Keton B 0,0612 Silber

oder in Procenten :

gefunden		berechnet für $C_6H_9AgO_2$
A	B	
51,84 pC.	52,08 pC.	51,67 pC.

Nach dem Abheben der Valeriansäure wurden die essigsäurehaltigen Auflösungen der Destillation unterworfen und die sauren Destillate mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Die filtrirten und durch Verdampfen concentrirten Lösungen wurden mit salpetersaurem Silber gefällt und die Silbersalze aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen krystallisirten Salze, obgleich dieselben jedenfalls noch eine gewisse Beimischung von valeriansaurem Silber enthalten mußten, zeigten das charakteristische Aussehen von essigsäurem Silber, dem auch ihr Silbergehalt sehr nahe entsprach. Es hinterließen :

0,2083 Grm. Salz aus dem Keton A 0,1332 Silber.

0,2205 Grm. Salz aus dem Keton B 0,1412 Silber.

In Procenten :

gefunden		berechnet für $C_6H_9AgO_2$
A	B	
63,94 pC.	64,03 pC.	64,67 pC.

Eine bessere Zahlenübereinstimmung als die gefundene konnte bei den beschriebenen Versuchen kaum erwartet werden, und die erhaltenen Resultate zeigen wohl deutlich genug, daß die untersuchten Ketone wirklich ganz identisch sind.

Die zwei Portionen von Methyläthylketon wurden die erste (C) durch Einwirkung von Chlorpropionyl *) auf Zinkmethyl und die zweite (D) durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl dargestellt. Die abdestillirten Ketone schüttelte man mit concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium, in welcher sich dieselben leicht unter Erwärmung lösten. Die Lösungen lieferten bald blätterige Krystalle von schwefligsaurer Verbindung. Diese Krystalle, zwischen Fließpapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, wurden mit einer concentrirten Lösung von Potasche zersetzt, die abgeschiedenen Ketone abdestillirt und wieder auf dieselbe Weise mit zweifach-schwefligsaurem Natrium behandelt. Die zum zweitenmal abgeschiedenen Ketone entwässerte man durch längeres Stehen über geschmolzener Potasche. Die erhaltenen beiden Ketone zeigten denselben acetonartigen Geruch und besaßen gleichen Kochpunkt (79,5 bis 81°), gleiche Dichtigkeit (0,824 bei 0°) und gleiche Ausdehnung. (Der Quotient aus dem Gewichte bei 100° in das Gewicht desselben Volums bei 100° war = 1,061.)

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

- 1) 0,2805 Grm. vom Keton C gaben 0,6819 Kohlensäure und 0,2836 Wasser.
- 2) 0,1818 Grm. vom Keton D lieferten 0,4422 Kohlensäure und 0,1861 Wasser.

In Procenten :

gefunden		berechnet für C_4H_8O
1 (C)	2 (D)	
66,28	66,33	66,66
11,22	11,33	11,11.

*) Zur Bereitung von Chlorpropionyl wurde die synthetisch aus Cyanäthyl dargestellte Propionsäure angewandt.

Für die Oxydation wurde von jedem Ketone jedesmal 3 Grm. genommen. Die oxydirende Mischung bestand aus 63 Grm. zweifach-chromsauren Kaliums, 21 Grm. Schwefelsäure und 150 Grm. Wasser. Bei der Oxydation entwickelte sich eine gewisse Menge Kohlensäure, was durch Barytwasser leicht nachzuweisen war. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde destillirt und 120 CC. von jedem Destillate gesammelt; dann gab man in den Kolben 50 CC. Wasser und destillierte nochmals 40 CC. ab.

Es wurden mit jedem der beiden Ketone drei solcher Oxydationsversuche ausgeführt. Die sauren Destillate, von jedem Keton 160 Grm. betragend, wurden nun weiter bearbeitet. Die von den ersten zwei Oxydationen herstammenden Flüssigkeiten sättigte man mit kohlenausem Natrium; da aber bei solcher Sättigung zu leicht ein Ueberschufs von Soda zugesetzt werden kann, so wurde es vorgezogen, die bei der dritten Oxydation erhaltenen Destillate, je 160 CC., mit kohlenausem Kalk zu neutralisiren.

Die zwei ersten Oxydationen gaben folgende Mengen Natronsals :

	C.	D.
1. Oxydation	4,8158 Grm.	4,6216
2. Oxydation	4,7285 „	4,8725

Die dritte Oxydation lieferte :

C.	D.
4,1085 Grm.	und 4,0372 Grm. Kalksals.

Zur fractionirten Fällung mit salpetersausem Silber wurden je 1,5 Grm. Natronsals von C und D genommen. Jede Portion Sals löste man in 15 CC. Wasser und setzte Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction zu. Zu den ersten Fällungen wurden je 0,6 CC., zu den zweiten und dritten je 0,9 CC. und zu der vierten je 1,0 CC. Silberlösung angewandt. Die etwas ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge besaßen folgendes Gewicht :

	C.	D.
1. Fällung :	0,2435 Grm.	0,2793 Grm.
2. " "	0,3085 "	0,4072 "
3. " "	0,4322 "	0,3215 "
4. " "	0,1218 "	0,0908 "

Diese Quantitäten Silbersalz hinterließen beim Glühen :

	C.	D.
1)	0,1561 Grm.	0,1792 Grm.
2)	0,2434 "	0,2614 "
3)	0,2779 "	(verunglückt)
4)	0,0785 "	0,0586 Grm.

In Procenten :

	C.	D.
	64,10 pC. Silber.	64,16
	64,23 " "	64,19
	64,29 " "	—
	64,45 " "	64,53.

Auf entsprechende Weise wurde auch das Kalksalz behandelt und man erhielt dabei :

	C.	D.
1. Fällung (mit 0,7 CC. Silberlösung) :	0,2840	0,2856
2. " " 1,0 " "	0,4438	0,4454
3. " " 1,0 " "	0,4183	0,4403
4. " " 1,2 " "	0,2996	0,2645.

Diese Fractionen hinterließen beim Glühen :

	C.	D.
1)	0,1831 Grm. Silber	0,1838 Grm. Silber
2)	0,2862 " "	0,2868 " "
3)	0,2701 " "	0,2839 " "
4)	0,1937 " "	0,1708 " "

oder in Procenten :

	C.	D.
1)	64,47 pC. Silber	64,35 pC. Silber.
2)	64,48 " "	64,38 " "
3)	64,57 " "	64,47 " "
4)	64,65 " "	64,57 " "

Alle Salze stellten, wie man sieht, ziemlich reines essigsaures Silber vor, und dieses Resultat wurde auch weiter dadurch bestätigt, daß, als die Reste von beiden Kalksalzen (herstammend von dem dritten Oxydationsversuch) in die Silbersalze verwandelt wurden, diese letzteren bei dem Auflösen in heißem Wasser sich nicht schwärzten (Abwesenheit von Ameisensäure) und aus der Auflösung in der charakteristischen Gestalt von essigsaurem Silber anschossen. Diese krystallisirten Salze entsprachen in ihrem Silbergehalt dem essigsauren Silber :

- 1) 0,3184 Grm. Salz aus C lieferten 0,2059 Silber.
- 2) 0,3678 Grm. Salz aus D lieferten 0,2378 Silber.

In Procenten :

1 (C)	2 (D)	Theorie für $C_2H_3AgO_2$
64,66	64,65	64,67.

Man sieht, daß bei der Oxydation von Methyläthylketon, entsprechend dem allgemeinen Gesetze der Oxydation von Ketonen (siehe oben die Abhandlung von A. Butlerow und M. Ossokin), nur Essigsäure entsteht. Dieser Umstand verleiht eine besondere Einfachheit den vergleichenden Oxydationsversuchen von Methyläthylketon von beiderlei Darstellungsweisen, und erlaubt mit vollkommener Sicherheit zu schließen, daß die untersuchten Portionen desselben ganz identisch waren.

Kasan, Juli 1867.

10) Über das Aethyldimethylcarbinol;
von *Demselben*.

Einmal im Besitze von Chlorpropionyl wollte ich nicht unterlassen, das noch fehlende zweite Glied in der Reihe der