welche gewöhnlich angenommen wird, wahrscheinlicher; allein auf alle derartigen Rückschlüsse aus der Bildung der Methacrylsäure wird man kein sehr großes Gewicht legen. wenn man bedenkt, wie außerordentlich leicht die Citraconsäure in die isomere Mesaconsäure übergeht und wie leicht aus dieser umgekehrt wieder Citraconsäure entsteht. Es bedarf entscheidenderer Thatsachen zur Beantwortung einer so schwierigen Frage und solche hoffe ich bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen noch aufzufinden.

Straßburg, im April 1877.

Ueber die Einwirkung von Säurechloranhydriden auf zinkorganische Verbindungen *);

von *D. Pawlow*.

Im Jahre 1853 sprach Chiozza **) die Voraussetzung aus, daß es möglich wäre, durch Einwirkung von Chloranhydriden der Säuren auf metallorganische Verbindungen Ketone darzustellen, wobei er die Reaction durch folgende Gleichung ausdrückte ($Zn = 32,5$):

*) Der kais. Acad. der Wissensch. zu St. Petersburg vorgelegt am 2/14. November 1876.

**) Diese Annalen 85, 233.

Diese Voraussetzung machte er, indem er sich auf die Bildung des Benzaldehyds bei Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Chlorbenzoyl stützte. Da Chiozza die Ketone (nach Gerhardt) für Aldehyde hielt, in welchen an die Stelle des typischen Wasserstoffs ein Alkoholradical getreten, so schien es ihm auch sehr wahrscheinlich, dafs bei Einwirkung der Chloranhydride von Säuren auf die zinkorganischen Verbindungen das Alkoholradical direct an die Stelle von Chlor des Chloranhydrids treten würde. Doch hatte Chiozza selbst, in Folge der damaligen Schwierigkeiten der Darstellung von zinkorganischen Verbindungen, eine solche Synthese der Ketone nicht ausführen können, und erst im Jahre 1860 gelang es Freund *), in Pebal's Laboratorium diese Synthese zu verwirklichen. Freund bereitete nach dieser Methode: Dimethylketon, Methyläthylketon, Diäthylketon und Phenyläthylketon. Die Reaction führte er so aus, dafs er das Chloranhydrid zu der kalten ätherischen Lösung der organischen Zinkverbindung tropfenweise zusetzte. Aus dem erhaltenen Gemenge wurde das Keton mit Wasser ausgezogen. Chloranhydrid und organische Zinkverbindung nahm er zur Reaction in dem durch folgende Gleichung geforderten Verhältnifs, so z. B. zur Darstellung von Methyläthylketon:

Aufser den Ketonen bilden sich bei den Reactionen Freund's hochsiedende Nebenproducte, deren Natur er nicht bestimmen konnte, weil es ihm unmöglich war, diese Körper in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten.

*) Diese Annalen 110, 1. Uebrigens führte Freund diese Synthese aus, ohne mit der oben erwähnten Voraussetzung Chiozza's bekannt zu sein, da ihm eine Notiz über dieselbe erst dann in die Hände kam, als er schon eine vorläufige Mittheilung von seinen Versuchen in den Berichten der Wiener Academie gemacht hatte.

Später verallgemeinerte noch Popoff*) diese Synthese, indem er eine ganze Reihe von fetten und einige aromatische Ketone darstellte. Jedoch veränderte er schon die Gewichtsverhältnisse der reagirenden Körper und nahm zur Reaction ein Molecul Chloranhydrid auf zwei Molecule der organischen Zinkverbindung, indem er sich auf die Beobachtung Butlerow's**) stützte, welcher bekanntlich gefunden hat, dafs vorsichtig und bei Abkühlung bereitete Gemische von einem Molecul Chloranhydrid und zwei Moleculen Zn(R')_2 bei ihrer Zersetzung mit Wasser Ketone in reinerem Zustande geben, als sie nach der Freund'schen Methode erhalten werden. Der Mechanismus der Reaction selbst blieb dabei unerklärt.

Als Butlerow***) im Jahre 1863 durch Einwirken von Phosgen auf Zinkmethyl Chloracetyl zu erhalten suchte, hat er die Bildung eines krystallinischen Productes bemerkt, welches mit Wasser sich unter Ausscheidung von Gasen und Zinkhydrat zersetzte und dabei eine Flüssigkeit alkoholischer Natur lieferte; er hielt damals diese Flüssigkeit für ein Gemenge der beiden Alkohole $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ und $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Da man bei der Reaction des Phosgens auf Zinkmethyl, der Theorie nach, die Bildung von Chloracetyl oder von Aceton erwarten mußte, so konnte man aus dem Ergebnisse des Versuchs den Schlufs ziehen, dafs $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ mit einer oder der anderen dieser Verbindungen in Reaction tritt und das krystallinische Product bildet. In dieser Richtung machte nun Butlerow†) weitere Versuche. Mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und Aceton erhielt er keine krystallinische Verbindung, sondern es bildete sich an-

*) A. Popoff, über die Oxydation der einwerthigen Ketone. Kasan 1869.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 614.

***) Dasselbst 1863, 484.

†) Dasselbst 1864, 385.

statt ihrer ein ziemlich schweres und unangenehm riechendes Oel, welches nach Butlerow's Ansicht vielleicht ein Kohlenwasserstoff sein konnte und dessen Bildung durch wasserentziehende Wirkung des Zinkmethyls auf Aceton erklärt werden dürfte. Auf diese Art schloß der Versuch die Möglichkeit der Bildung des krystallinischen Productes durch Einwirkung von Aceton auf $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ aus; dagegen führte die Einwirkung des Chloracetyls auf $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zu befriedigenden Resultaten. Nach langen und sorgfältigen Versuchen gelang es Butlerow die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Reaction zwischen $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und Chloracetyl zur Bildung des krystallinischen Körpers führt; er nahm nämlich 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und 2 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und mischte sie allmähig unter Abkühlung zusammen. Unter diesen Bedingungen verwandelte sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit vollständig in Krystalle. Bei der Zersetzung mit Wasser bildeten diese Krystalle Sumpfgas, Zinkhydrat und eine alkoholische Substanz. Als dieselbe nach vorheriger vollständiger Entwässerung analysirt wurde, erwies sie sich als ein Alkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ und nicht als ein Gemenge zweier Alkohole, wofür sie früher angesehen wurde *). Die Analyse des krystallinischen Körpers zeigte, daß bei dessen Bildung 2 Molecule $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ sich mit 1 Molecul Chloracetyl verbinden :

Die bei der Zersetzung der Krystalle mit Wasser stattfindende Bildung des zusammengesetzteren Körpers $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ aus den zwei einfacheren $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ führte Butlerow zur Ansicht, daß in der oben erwähnten Reaction der Sauerstoff des Acetyls von zwei Methylradicalen ersetzt wird, wodurch sich das Radical C_4H_9 bildet. Von den folgen-

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 484.

den zwei nach dieser Voraussetzung möglichen Bildungen des krystallinischen Körpers :

und

liefs er die letztere als die wahrscheinlichere zu, da nach ersterer man die unwahrscheinliche Annahme machen müfste, bei Einwirkung des Wassers auf $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ werde das Chlor durch Hydroxyl schon bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt und weil es gelungen ist dem Körper $\frac{\text{C}_4\text{H}_9}{(\text{CH}_3)_2\text{Zn}} \text{O}$ analoge Verbindungen direct darzustellen *). Die Reaction von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$ sah Butlerow an als der Bildung der Isoleucinsäure nach Frankland und Duppa**) analog, mit dem Unterschied, dafs in dem letzteren Falle nur der Sauerstoff ersetzt wird, in dem anderen dagegen der Sauerstoff und das Chlor. Der Mechanismus der letzteren Reaction hat deswegen ein gröfseres Interesse, weil aus einem und demselben Gemenge von 1 Mol. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$ und 2 Mol. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ***), je nach den Bedingungen, man entweder Aceton oder Trimethylcarbinol erhält, während, wie vorher erwähnt wurde, bei der Einwirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ auf Aceton kein Alkohol gebildet wird. Demnach konnte man nicht zugeben, dafs das Keton vor der Zersetzung mit Wasser in dem Gemenge schon fertig gebildet sein könnte. Alle diese Erwägungen brachten Butlerow auf den Gedanken, dafs „während der Reaction“, welche die Vermengung des Chloranhydrids mit dem Zinkradical begleitet, sich eine besondere Verbindung bildet, in welcher das Chlor und das Alkoholradical ihre Stellungen noch

*) Zeitschrift für Chemie 1864, 402.

**) Diese Annalen 135, 25.

***) Zeitschrift für Chemie 1865, 614.

nicht ausgetauscht haben und in welcher der Austausch der Atome des Sauerstoffs und des Alkoholradicals erst später beginnt; was nun die Ersetzung des Chlors durch das Alkoholradical und die Bildung des Ketons betrifft, so findet sie wahrscheinlich im Momente der Zersetzung des zuerst gebildeten krystallinischen Körpers durch Wasser statt *). Eine vollständigere Erklärung dieser Reaction gaben A. Saytzeff und G. Wagner **); sie erhielten bei der Einwirkung von C_2H_5J und Zn auf Ameisensäure-Aethyläther einen der secundären Amylalkohole: Diäthylcarbinol. Nach ihrer Meinung zerfällt hier die Reaction in zwei Stadien:

Nach der Zersetzung des Productes des ersten Stadiums der Reaction durch Wasser erhält man:

Die Zersetzung des Productes des zweiten Stadiums giebt:

Obleich nach Wagner und Saytzeff die beiden Moleculc des Zinkäthyls nicht auf einmal auf den Ameisensäureäther einwirken, so ist es ihnen doch nicht gelungen, das nach Zersetzung mit Wasser im ersten Stadium der Reaction sich bildende Zwischenproduct, wahrscheinlich das Monoäthylin des einfach-äthylirten Methylenglycols, auszuschei-

*) A. M. Butlerow, die tertiären Alkohole, Kasan 1865.

**) Diese Annalen 175, 361.

den. Nach Wagner's und Saytzeff's Meinung ist die Einwirkung der Säurechloranhydride auf zinkorganische Verbindungen der soeben angeführten ganz analog, und daher kann die Bildung des Acetons und des Trimethylcarbinols aus Chloracetyl und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden :

Da in der Verbindung $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{Cl}$ das Chloratom und OH an einem und demselben Kohlenstoffatome hängen, so ist dieselbe unbeständig, sie zerfällt in Aceton und HCl [welch' letztere mit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ reagirt]. Das zweite Stadium der Reaction besteht in dem Austausch des Cl der Verbindung $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OZnCH}_3)\text{Cl}$ gegen CH_3 des zweiten Moleculs Zinkmethyl :

Bei der Zersetzung mit Wasser bildet sich dann der tertiäre Alkohol. Diese Erklärung giebt zu, daß das $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zuerst mit dem Sauerstoff der Carboxylgruppe reagirt, der Austausch von Chlor aber erst im zweiten Stadium vor sich geht. Dieser Gang der Reaction ist höchst wahrscheinlich, weil er die Möglichkeit gewährt zu erklären, warum die Bildung des Acetons und des Alkohols aus ein und demselben Gemenge, je nach den verschiedenen Bedingungen, möglich ist. Um durch den Versuch die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ganges der Reaction zwischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zu bestätigen, können folgende Erwägungen dienen : erstens, das Product des ersten Stadiums der Einwirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$

auf C_2H_5OCl , welches $CH_3C(CH_3)(OZnCH_3)Cl$ ist, muß offenbar mit Wasser Aceton liefern; dieses Product muß weiter mit einer neuen Menge C_2H_5OCl folgendermaßen reagieren können :

das heißt das Endproduct einer solchen Einwirkung zweier Molecule C_2H_5OCl auf ein Molecule $Zn(CH_3)_2$ werden Aceton und $ZnCl_2$ sein, und bei der Bereitung der Ketone auf diese Art würde man zu jenen Gewichtsverhältnissen der reagirenden Körper zurückkehren müssen, welche Chiozza und Freund angaben. Zweitens könnte man bei der Einwirkung von $\frac{1}{2}$ Mol. $Zn(CH_3)_2$ auf $CH_3-C(CH_3)(OZnCH_3)Cl$ die Bildung einer solchen Verbindung $CH_3-C(CH_3)(OZnCH_3)(CH_3)$ erwarten, welche bei der Zersetzung mit Wasser eine eben so große Menge Trimethylcarbinol geben würde, als wenn zur Reaction $Zn(CH_3)_2$ und nicht $\frac{Zn}{2}CH_3$ genommen sein würde, der Unterschied wäre in der Menge des ausgeschiedenen Sumpfgases : in dem einen Falle würde sie halb so groß als in dem andern sein :

und

und

Wenn ferner drittens bei der Einwirkung z. B. von Chlorbutyryl oder Chlorisobutyryl auf ein Molecul $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sich eine solche Verbindung

wirklich bildet, so muß sie, übereinstimmend mit der Erklärung Saytzeff's und Wagner's, fähig sein, bei der Einwirkung eines Moleculs $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Reaction

zu geben und bei der Zersetzung dieser letzteren Verbindung mit Wasser müßte sich ein tertiärer, drei verschiedene Radicale enthaltender Alkohol bilden.

Eine bejahende Entscheidung dieser Fragen durch die entsprechenden Versuche würde die erwähnte Erklärung der Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Chloranhydride der Säuren, wenn auch nicht endgültig zweifellos, so doch wenigstens im höchsten Grade wahrscheinlich machen. Diese Entscheidung bildet unter anderem einen Theil dieser meiner Arbeit, welche sich zugleich auf die Natur jener, bei der Erhaltung der Ketone und der tertiären Alkohole sich bildenden hochsiedenden Nebenproducte, sowie die Ursachen ihrer Entstehung bezieht.

In dieser Abhandlung berühre ich nicht die Bildung der bei der Bereitung der tertiären Alkohole entstehenden entsprechenden C_nH_{2n} , deren Natur mehr oder weniger erforscht ist und welche ihre Bildung ganz bestimmt der wasserent-

ziehenden Wirkung des Chlorzinks auf die entstehenden tertiären Alkohole verdanken. Dennoch halte ich es nicht für überflüssig, eines Umstandes zu erwähnen, der ein rein praktisches Interesse bei der Bereitung der tertiären Alkohole hat. Der Unterschied in den Siedepunkten der tertiären Alkohole und der ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe nimmt beständig in dem Maße ab, wie das Moleculargewicht des Alkohols wächst. Für das Trimethylcarbinol und das ihm entsprechende Isobutylene ist dieser Unterschied = 90° , für das Dimethyläthylcarbinol und das aus ihm gewonnene Amylen schön = 67° , und für das Dimethylisobutylcarbinol und das entsprechende Hexylen = 46° . Wenn man bedenkt, daß die tertiären Alkohole sehr schwer die letzten Spuren Wasser verlieren, welche in Folge der Bildung von Hydraten den Siedepunkt stark erniedrigen, so wird sich die Trennung durch Destillation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} von den Alkoholen mit hohem Moleculargewicht als sehr schwierig herausstellen. Bei der Bereitung von tertiären Alkoholen mit geringem Moleculargewicht dagegen verflüchtigt sich während der Destillation der chlorzinkhaltigen Lösung der gebildete Kohlenwasserstoff vollständig oder doch die größte Menge davon. Um den Alkohol ohne Beimengung des Kohlenwasserstoffs zu erhalten, muß man, nach der Zersetzung des Reactionproducts mit Wasser, die erhaltene Alkohollösung vom Zinkoxyd abfiltriren, wenn der Alkohol in Wasser leicht löslich ist, wenn aber der Alkohol sich schwer löst, so muß man die ölige Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters abscheiden; hierdurch wird die Nothwendigkeit der Auflösung des Zinkoxyds in Salzsäure und folglich die Anwesenheit von $ZnCl_2$ und die Bildung des Kohlenwasserstoffs umgangen, was die Reinheit und Menge des zu erhaltenden Alkohols vergrößert.

Versuche über die Bildung der Ketone bei der Einwirkung von Säurechloranhydriden auf zinkorganische Verbindungen.

Wenn auch die gewöhnliche Bereitungsart der Ketone durch die Einwirkung von 2Zn(R')_2 auf R'COCl im Resultate ein fast ganz reines Product giebt, so ist sie dennoch insofern nicht ganz bequem, als eine große Menge der organischen Zinkverbindung verbraucht wird und bei der Zersetzung durch Wasser ein Verlust des Products stattfindet. Dieser Verlust hängt sowohl von der großen Menge der sich entwickelnden Gase ab, welche das Keton fortführen, als auch von der bedeutenden Erwärmung, welche immer trotz der Abkühlung stattfindet. Nach Saytzeff und Wagner muß ein Molecul Zn(R')_2 auf 2 Mol. R'COCl genügen, um eine der theoretischen nahe Menge des Ketons zu erhalten. Um diese Frage zu lösen, hielt ich es fürs beste, die Reaction zwischen Zinkmethyl und Chloracetyl zu wählen, indem ich bei verschiedenen Versuchen verschiedene Gewichtsverhältnisse der reagirenden Körper anwandte. Um das zweite, zur Bildung vom krystallinischen Körper führende Stadium der Reaction zu vermeiden, wurden alle Gemenge sofort nach der Bereitung durch Wasser zersetzt und das auf diese Weise erhaltene Product quantitativ bestimmt.

Einwirkung von 2 Mol. $\text{Zn(CH}_3)_2$ auf 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$.
 — 10 Grm. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ wurden unter starker Abkühlung tropfenweise zu 23 Grm. $\text{Zn(CH}_3)_2$ zugesetzt. Nach Beendigung der Reaction war die Flüssigkeit fast farblos, und man erhielt nach ihrer unter starker Gasentwicklung stattfindenden Zersetzung mit Schnee 6,5 Grm. Aceton *). Der Theorie nach

*) Bei allen Versuchen enthielt das $\text{Zn(CH}_3)_2$ kein CH_3J ; das erhaltene Aceton wurde über CaCl_2 getrocknet und bei 55 bis 57° gesammelt. Es verband sich energisch mit NaHSO_4 unter starker Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Masse.

müßte man aus 10 Grm. C_2H_5OCl 7,5 Grm. Aceton erhalten, folglich erhielt man 86,6 pC. der theoretischen Menge.

Einwirkung von $1\frac{1}{2}$ Mol. $Zn(CH_3)_2$ auf 1 Mol. C_2H_5OCl . — Erster Versuch. 21 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 17 Grm. C_2H_5OCl wurden mit einander unter Einhaltung derselben Bedingungen vermischt. Die Flüssigkeit ist etwas bräunlicher gefärbt; nach der Zersetzung mit Schnee erhält man (Gasentwicklung wieder stark) 10 Grm. Aceton. Theoretisch mußte man aus 17 Grm. C_2H_5OCl 12,5 Grm. erhalten, es wurden also 80 pC. der theoretischen Acetonmenge erhalten.

Zweiter Versuch. 7 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 4 Grm. C_2H_5OCl . Die Flüssigkeit sah ebenso aus, wie beim ersten Versuch; von Aceton erhielt man 2,5 Grm., anstatt der von der Theorie geforderten 3 Grm., d. h. 83,3 pC.

Einwirkung von 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ auf 1 Mol. C_2H_5OCl . — Erster Versuch. 33 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 27 Grm. C_2H_5OCl wurden wie früher vermischt; das erhaltene Gemenge stellte eine etwas dicke dunkelrothe Flüssigkeit dar. Die Zersetzung dieser Flüssigkeit mit Schnee ging ruhiger vor sich, als bei den vorherigen Versuchen und anscheinend unter geringerer Gasentwicklung. Aceton erhielt man 16,5 Grm., anstatt der von der Theorie geforderten 20 Grm., was 82,5 pC. ausmacht. In den ersten drei Versuchen wurden keine Nebenproducte erhalten, bei diesem Versuche dagegen erhielt man Spuren eines hochsiedenden Körpers, welcher einen eigenthümlichen scharfen Geruch hatte.

Zweiter Versuch. Zur Reaction wurden 17 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 14 Grm. C_2H_5OCl genommen. Nach Beendigung derselben war die Flüssigkeit dunkler, als beim ersten Versuch; nach der Zersetzung erhielt man 7,5 Grm. Aceton, anstatt der theoretisch erwarteten 10 Grm., was 75,0 pC. ausmacht. Vom

hochsiedenden Producte erhielt man im Verhältniß zum ersten Versuche mehr.

Einwirkung von 2 Mol. (C_2H_5OCl) auf 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$.

— Erster Versuch. Zur Reaction wurden 19 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 33 Grm. C_2H_5OCl angewandt. Beim Zugießsen der letzten Tropfen Chloracetyl fand eine unbedeutende Gasentwicklung statt. Nach der Hinzufügung der ganzen Menge des genommenen Chloranhydrids wurde die Flüssigkeit recht dickflüssig und färbte sich dunkel braunroth. Darauf wurde das erhaltene Product sogleich mit einer großen Menge Wasser verdünnt; es fand weder Erwärmung noch Gasentwicklung statt. Man erhielt 17,5 Grm. Aceton, anstatt der theoretischen Menge 25 Grm., was 70,0 pC. ausmacht. Zugleich mit Aceton bildete sich eine geringe Menge von hochsiedendem Nebenproduct und zwar relativ mehr als in den beiden folgenden Versuchen.

Zweiter Versuch. Angewandt 19 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 24 Grm. C_2H_5OCl . Von Aceton erhalten 14 Grm. Der Theorie nach muß man aus 24 Grm. C_2H_5OCl 18 Grm. Aceton bekommen; diese Menge Aceton macht 77,7 pC. der theoretischen aus.

Dritter Versuch. 10 Grm. $Zn(CH_3)_2$ und 16 Grm. C_2H_5OCl . Von Aceton wurde 9 Grm. erhalten, statt der theoretisch geforderten 10,5 Grm., also 85,7 pC. der theoretischen Menge. Bei der Bereitung der Ketone nach letzterer Methode ist es durchaus nöthig, die letzte Menge des Chloranhydrids schnell zuzugießsen und darauf sofort das Product mit einer großen Wassermenge zu vermischen. Beachtet man diese Bedingungen nicht, so vermindert sich die Menge des sich bildenden Ketons; dieses ist aus dem ersten Versuche ersichtlich, welcher verhältnißmäßig weniger Aceton als die letzten Versuche lieferte, weil die Mischung 2 bis 3 Stunden stehen geblieben war, ehe dieselbe mit Wasser behandelt wurde.

Wahrscheinlich findet hier unter dem Einflusse von ZnCl_2 Bildung condensirter Acetonderivate statt.

Aus den beschriebenen Versuchen sieht man, dafs bei der Reaction von 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ durchschnittlich etwa 80 pC. der theoretischen Acetonmenge erhalten werden. Dieses Verhältnifs der reagirenden Körper wurde von Hrn. Lawrinowitsch bei der Bereitung des Methyläthylketons angewandt (durch Einwirken von 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) und dabei gute Resultate erzielt; die Menge des von ihm erhaltenen Ketons betrug auch ungefähr 80 pC. der theoretischen Menge. Die vergleichende Quantitätsbestimmung des sich bei verschiedenen Gewichtsverhältnissen der reagirenden Körper bildenden Acetons führt also annähernd zu ein und demselben Resultate, nämlich, dafs bei der Vergröfserung der Menge von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und Anwendung einer und derselben Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ die Ausbeute an Aceton fast gar nicht vergröfsert wird. Auf diese Versuche sich stützend, mufs man zugeben, dafs bei der Bildung von Aceton durch Einwirkung von 2 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ auf 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und von $1\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ auf 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ im ersten Falle 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und im zweiten $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ nur als Auflösungsmittel dienen und bei der Zersetzung mit Wasser ohne Nutzen verloren gehen. Bei dem Verhältnifs von 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ geht die Reaction so vor sich, wie Saytzeff und Wagner es voraussetzten, und in der That ist bei der Zersetzung mit Wasser die Entwicklung der Gase in diesem Falle bedeutend schwächer, als bei den oben erwähnten Verhältnissen. Bei dem Verhältnifs von 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ geht die Reaction ganz so vor sich, wie vorausgesetzt wurde.

Als Bestätigung kann die Abwesenheit der Gase bei der Zersetzung durch Wasser des Products der Reaction von 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ dienen.

Obgleich die beschriebene Synthese der Ketone durch Einwirkung von 2 Mol. $R'COCl$ und 1 Mol. $Zn(R')_2$ für allgemein gelten kann, so ist dennoch z. B. für die Bereitung der Pinakoline besser, ein anderes Verhältniß vorzuziehen, und zwar gerade das umgekehrte, d. h. 1 Mol. $R'COCl$ und 2 Mol. $Zn(R')_2$, oder doch wenigstens 1 Mol. $R'COCl$ auf $1\frac{1}{2}$ Mol. $Zn(R')_2$. Da das einfachste Pinakolin, das tertiäre Butylmethylketon, bei 106° siedet, so ist natürlich der Verlust eines solchen Ketons bei der Zersetzung des Reactionsproducts höchst unbedeutend und die Ausbeute des Ketons ist fast theoretisch, außerdem wird das Keton hierbei fast vollständig rein sein. Bei dem Verhältniß von 2 Mol. $R'COCl$ auf 1 Mol. $Zn(R')_2$ wird aber die Menge des erhaltenen Pinakolins im Verhältnisse zum angewandten Säurechloranhydrid geringer sein und Beimengung von Nebenproducten enthalten.

Das ist für die Bereitung der Pinakoline deswegen besonders wichtig, weil die Bereitung der Chloranhydride der tertiären Säuren im Verhältniß zur Bereitung der organischen Zinkverbindungen sehr kostspielig ist.

Vergleichende quantitative Bestimmung von Trimethylcarbinol, welches bei der Einwirkung von 1 Mol. C_2H_5OCl auf 2 Mol. $Zn(CH_3)_2$ und von 1 Mol. C_2H_5OCl auf $1\frac{1}{2}$ Mol. $Zn(CH_3)_2$ entsteht.

Zur synthetischen Bereitung von Trimethylcarbinol gebraucht man gewöhnlich 1 Mol. C_2H_5OCl auf 2 Mol. $Zn(CH_3)_2$. Nach Saytzeff und Wagner geht hierbei die Reaction wie oben S. 110 angegeben vor sich.

Nach der Zersetzung von $(CH_3)_3C(CH_3)(OZnCH_3)(CH_3)$ mit Wasser erhält man dann den Alkohol. Es war interessant, zu wissen, wie die Reaction zwischen 1 Mol. C_2H_5OCl und $1\frac{1}{2}$ Mol. $Zn(CH_3)_2$ vor sich gehen würde.

Einwirkung von 1 Mol. C_2H_5OCl auf 2 Mol. $Zn(CH_3)_2$.

— 10 Grm. C_2H_5OCl wurden tropfenweise allmählig zu 23 Grm. $Zn(CH_3)_2$, welches sich in einem durch Wasser mit Schnee abgekühlten Kolben befand, zugesetzt. Als das Zugießens beendet war, wurde die Flüssigkeit etwas röthlich. Nach Verlauf von 3 Stunden zeigte sich im obern Theile der Flüssigkeit (der Kolben blieb in der Mischung von Wasser und Schnee) ein krystallinisches Häutchen, welches sich beständig vergrößerte und nach Verlauf von 10 Stunden war die ganze Flüssigkeit vollständig in Krystalle verwandelt. Darauf wurde der Kolben aus dem Wasser herausgenommen und blieb bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage lang stehen. Nach dieser Frist hat man den Inhalt des Kolbens mit Wasser zersetzt und die sich bei der Zersetzung ausscheidenden Gase in einem Gasometer, der zur annähernden Messung der Gasmenge eingerichtet war, gesammelt. Nachdem das ganze krystallinische Product mit Wasser zersetzt war, nahm das ausgeschiedene Gas im Gasometer 7,5 Raumtheile ein. Der erhaltene Alkohol stellte, nachdem er vorher über wasserfreiem BaO getrocknet und bei 81 bis 83° abdestillirt war, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine krystallinische, aus langen Nadeln bestehende Masse dar; das war Trimethylcarbinol. Bei dieser Reaction bildete sich weder Aceton noch irgend ein hochsiedendes Nebenproduct. Der Theorie nach müßte man aus 10 Grm. C_2H_5OCl 9,4 Grm. Trimethylcarbinol erhalten und ich erhielt 7,2 Grm., was 76,8 pC. der theoretischen Menge ausmacht.

Einwirkung von 1 Mol. C_2H_5OCl auf $1\frac{1}{2}$ Mol. $Zn(CH_3)_2$.

— 17 Grm. C_2H_5OCl wurden zu 32 Grm. $Zn(CH_3)_2$ allmählig zugegossen, wobei dieselben Bedingungen, wie beim ersten Versuche, eingehalten wurden. Nach Beendigung des Zugießens war die Flüssigkeit mehr gefärbt, als bei dem ersten Versuche. Nach 5 Stunden (während welcher der Kolben in dem Schneewasser blieb) war die Masse fast vollständig kry-

stallisirt. Bevor die Zersetzung mit Wasser vorgenommen wurde, blieb der Kolben bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage lang stehen; die bei der Zersetzung entweichenden Gase wurden in demselben Gasometer, der zum ersten Versuch gedient hatte, gesammelt und nahmen dabei 6 Raumtheile ein, während bei dem Verhältnisse von 2 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ der Raum des sich aus den im vorliegenden Falle zur Reaction genommenen 32 Grm. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ entwickelnden Gase gleich 10,5 Raumtheilen sein mußte. Der Berechnung nach mußten die aus 32 Grm. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und 17 Grm. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ bei der Zersetzung mit Wasser sich entwickelnden Gase (vorausgesetzt, daß die Reaction nach der früher angeführten Gleichung vor sich geht) 5,2 Raumtheile einnehmen. Das bei diesem Versuche in einer Menge von 12,7 Grm. erhaltene Trimethylcarbinol ging bei der Destillation bei 81 bis 83° über und stellte die bekannte krystallinische Masse dar, welche bei Zimmertemperatur fest blieb. Theoretisch mußte man aus 17 Grm. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ 16 Grm. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ erhalten, folglich wurden 79,6 pC. der theoretischen Menge gebildet. Zugleich mit dem Alkohol ist bei dieser Reaction eine unbedeutende Menge von Aceton entstanden; von den hochsiedenden Nebenproducten aber war keine Spur anwesend *). Wie man sieht bestätigen die Versuche vollkommen die vorher ausgesprochene Annahme. Der Unterschied von 3 pC. zwischen den bei zwei Versuchen erhaltenen Mengen von Trimethylcarbinol kann nicht als bedeutend angesehen werden, wenn man bedenkt, daß bei den verschiedenen Manipulationen immer ein Verlust nicht umgangen werden kann. Die relativ größere Menge von Trimethylcarbinol bei dem letzten Versuche wird durch die verhältnißmäßig größere Menge Materials erklärt, wobei der Verlust selbstverständlich relativ kleiner sein muß.

*) Die Kolben, in welchen die Reaction zwischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ vor sich ging, wie auch die Mengen des Wassers, welche zur Zersetzung des krystallinischen Products angewandt wurden, waren möglichst gleich.

Die Bereitung der tertiären Alkohole unter Anwendung von $1\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Zn}(\text{R}')_2$ und 1 Mol. $\text{R}'\text{COCl}$ kann nicht verallgemeinert werden und ist nur für Trimethylcarbinol brauchbar. Schon bei der Bereitung des dem Trimethylcarbinol nächsten Analogons, Dimethyläthylcarbinol, muß man, um eine bessere Ausbeute zu erhalten, zur Reaction zwischen 2 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ Zuflucht nehmen. Da dem $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ öfters etwas CH_3J beigemengt ist, welches das Verhältniß zwischen letzterem und dem Chlorpropionyl ändert, so bildet sich gewöhnlich eine geringe Menge des entsprechenden Ketons. Dasselbe wird auch für einige andere tertiäre Alkohole beobachtet. Ist aber das Verhältniß ganz genau 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ auf 2 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, so erhält man gar keinen oder nur Spuren von Keton. Der Grund, warum das Dimethyläthylcarbinol und andere tertiäre Alkohole nicht in reinem Zustande aus 1 Mol. $\text{R}'\text{COCl}$ und $1\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Zn}(\text{R}')_2$ erhalten werden können, liegt wahrscheinlich in dem verschiedenen Verhalten der Verbindungen $\text{R}'\text{-CR}'\text{OZnR}'\text{Cl}$ zu $\text{ZnR}'\text{Cl}$.

In der Verbindung $\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{OZnCH}_3\text{Cl}$ läßt sich das Chloratom mit großer Leichtigkeit gegen CH_3 , welches sich in CH_3ZnCl befindet, austauschen. Dieser Austausch erklärt, warum eine und dieselbe Menge von Trimethylcarbinol bei Anwendung von 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$ auf 2 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ wie von 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$ auf $1\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ sich bildet. In dem Maße aber, wie das Moleculargewicht des Chloranhydrids und das der organischen Zinkverbindung wächst, werden das Chloratom in $\text{Cl-CR}'(\text{OZnR}')\text{R}'$ wie das Radical R' , sowohl in ZnClR' , als auch in $\text{Zn}(\text{R}')_2$ weniger beweglich und lassen sich nicht mehr so leicht gegenseitig austauschen. In der That, bei Anwendung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ geht der Austausch des Chloratoms der Verbindung

gegen CH_3 von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ viel langsamer vor sich, als bei der Wirkung des Chloracetyls auf $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. Das zweite Stadium der Reaction tritt in diesem Falle erst nach etwa 24 Stunden ein. Bei $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$ (Iso) und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ beginnt das zweite Stadium der Reaction nach etwa zweimal 24 Stunden und schreitet nur sehr langsam vorwärts. Bei Anwendung der beiden letzteren Chloranhydride geht der Austausch von Chlor in $\text{R}'\text{-CR}'(\text{OZnR}')\text{Cl}$ gegen R' des ZnClR' gar nicht vor sich. Bei $\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl}$ (Chlorisovaleryl) ist auch der Austausch von Chlor des

gegen CH_3 des $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ außerordentlich träge und sogar nach Verlauf eines Monats tritt meistens nur ungefähr die Hälfte von $\text{C}_5\text{H}_7\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OZnCH}_3)\text{Cl}$ in Wechselwirkung mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.

Synthese der tertiären Alkohole, welche drei verschiedene Radicale enthalten.

Bis jetzt war noch kein tertiärer Alkohol bekannt, in welchem alle drei mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbundenen Radicale verschieden wären. Es ist mir gelungen, die beiden einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe darzustellen: das *Methyläthylpropylcarbinol* und das *Methyläthylisopropylcarbinol*. Die Darstellung dieser Alkohole könnte, wie ich schon früher bemerkt, als Bestätigung der Erklärung dienen, welche Saytzeff und Wagner der Einwirkung von Säurechloranhydriden auf zinkorganische Verbindungen gegeben haben.

Zur Darstellung von Methyläthylpropylcarbinol wurde zu 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ unter Abkühlung allmählich 1 Mol. Chlorbutyryl zugesetzt. Zu Ende der Reaction wurde die Flüssigkeit im Kolben hellroth und etwas dickflüssig. Darauf wurde

sofort zum Gemenge 1 Mol. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugefügt, wobei keine Reaction zu bemerken war. Die ursprüngliche Farbe der Flüssigkeit veränderte sich fast gar nicht. Nach drei Tagen wurde der Kolben, in welchem die Reaction vor sich gegangen war, aus dem Wasser herausgenommen und während anderthalb Monaten bei Zimmertemperatur gelassen.

Nach zwei Wochen bildeten sich in der Flüssigkeit zwei Schichten, eine untere kleine und fast feste Schicht und eine obere dickflüssige. Eine weitere Veränderung der Schichten fand nicht statt.

Die nach der Zersetzung mit Wasser erhaltene ölige Flüssigkeit wurde mit einer concentrirten Lösung von NaHSO_3 behandelt, darauf über wasserfreiem Baryt getrocknet und fractionirt. Nach mehreren fractionirten Destillationen gelang es, einen Körper mit einem ziemlich constanten Siedepunkte von 135 bis 138° abzuscheiden. Um die Zusammensetzung und die Natur des erhaltenen Körpers zu bestimmen, wurde aus ihm durch Einwirken von gasförmiger HJ das Jodür dargestellt. Der Geruch des Jodürs erinnerte ein wenig an Terpentin. Die Bestimmung des Jods in diesem Körper führte zu folgendem Resultate: 0,5425 Grm. des Körpers gaben 0,5680 Grm. AgJ , was 56,58 pC. Jod ausmacht. Der Theorie nach muß in $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$ 56,19 pC. Jod enthalten sein. Die Bestimmung von J hat also gezeigt, daß man es mit dem Jodür eines Heptylalkohols zu thun hatte, dessen Bildung nach der oben S. 110 angeführten Gleichung erfolgte, indem die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CCH}_3\text{OZnCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Wasser zersetzt wurde. Der neue tertiäre Heptylalkohol-(Methyläthyl-(normal-)propylcarbinol) stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche einen schwach campherartigen Geruch besitzt. Aus dem Jodür des Methyläthylpropylcarbinols wurde durch Einwirkung eines Gemisches von gesättigter alkoholischer Aetzkallilösung und von festem Aetzkali das entsprechende Heptylen dargestellt. Erhitzt man

die Mischung des Jodürs mit der alkoholischen Lauge, so tritt die Reaction bei der Siedetemperatur schnell ein und beendet sich bald unter Ausscheidung von Jodkalium. Bei der Destillation und Verdünnung des Destillats mit viel Wasser erhält man den Kohlenwasserstoff als eine ölig aufschwimmende Schicht. Dieses Heptylen stellt eine farblose Flüssigkeit dar, mit einem Geruch, der an das Amylen erinnert; sein Siedepunkt liegt zwischen 90 und 95°.

Um seine Natur zu bestimmen, wurde seine Verbindung mit Brom dargestellt. Mit Brom reagirt es sehr energisch, gießt man aber Brom zu Heptylen unter starker Abkühlung mittelst einer mit Capillarrohr versehenen Pipette, so geht die Vereinigung unter kaum merklicher Ausscheidung von HBr vor sich. Die Bestimmung der Brommenge gab folgende Resultate :

0,6140 Grm. des Kohlenwasserstoffs gaben 1,6425 Grm. der Bromverbindung. Die Menge des verbundenen Broms ist gleich 1,0285, was 62,61 pC. Brom ausmacht; nach der Formel $C_7H_{14}Br_2$ berechnet man 62,01 pC. Br.

Von mehreren der Theorie nach möglichen Structurformeln des erhaltenen Heptylens muß man auf Grundlage bekannter Thatsachen eine von den folgenden zwei annehmen :

- $$\begin{array}{l}
 1) \text{ C } \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{cases} \quad (\text{Dimethylpropyläthylen}); \\
 2) \text{ C } \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{cases} \quad (\text{Diäthylmethyläthylen}).
 \end{array}$$

Zur Darstellung des Methyläthylisopropylcarbinols wurde die Reaction eben so geführt, wie bei der Bereitung von Methyläthylpropylcarbinol, nur mit dem Unterschiede, daß man anstatt Chlorbutyryl Chlorisobutyryl anwandte.

Nach Beendigung der Reaction war die Flüssigkeit kaum gefärbt und blieb leicht beweglich. Nachdem aber dieselbe bei Zimmertemperatur während anderthalb Monaten gestanden

hatte, wurde sie recht dickflüssig. Nach Zersetzung mit Wasser erhielt man eine ölige Schicht mit starkem Camphergeruch. Die Flüssigkeit wurde mehrere Mal der fractionirten Destillation unterworfen und aus dem Erhaltenen, nachdem es vollkommen getrocknet war, durch mehrmaliges Fractioniren eine Portion ausgeschieden, die ziemlich constant bei 124 bis 127° siedete. Der Geruch dieser Portion erinnerte stark an das Hydrat des Pentamethyläthols, er war campherartig und erinnerte zugleich an Schimmel. Um die Zusammensetzung und die Natur des erhaltenen Körpers zu bestimmen, wurde wieder das Jodür durch Einwirkung von gasförmiger HJ bereitet. Die Bestimmung des Jods zeigte, daß es das Jodür eines Heptylalkohols war.

0,8295 Grm. der Substanz gaben 0,8720 AgJ, was 56,78 pC. ausmacht. Für die Formel $C_7H_{15}J$ sind 56,19 pC. Jod berechnet.

Aus dem Jodür des Methyläthylisopropylcarbinols wurde durch Einwirkung einer alkoholischen Aetzkalklösung der Kohlenwasserstoff dargestellt, welcher ein Heptylen mit dem Siedepunkt 75 bis 80° und mit einem dem des Amylens sehr ähnlichen Geruche ist. Zur Prüfung wurde seine Verbindung mit Brom dargestellt :

0,5155 Grm. Kohlenwasserstoff gaben 1,3895 Grm. der Bromverbindung. Die Menge des gebundenen Broms ist 0,8740 Grm., was 62,90 pC. Br ausmacht, während man nach der Formel $C_7H_{14}Br_2$ 62,01 pC. Brom berechnet.

Bei der vorsichtig ausgeführten Vereinigung von Brom mit diesem Heptylen entwickelt sich nur eine unbedeutende Menge HBr.

Am allerwahrscheinlichsten kann man diesen Kohlenwasserstoff als Trimethyläthyläthylen ansehen und seine Bildung würde in diesem Falle durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können :

Ein besonderes Interesse wird, wie ich glaube, der Oxydationsgang dieser neuen tertiären Alkohole darbieten.

Da ich bei der gegenwärtigen Arbeit nur die Möglichkeit ihrer Bildung darzuthun beabsichtigte, und da außerdem nur eine geringe Menge von Substanzen mir zur Verfügung stand, so konnte ich weder ihre physikalischen Eigenschaften näher, noch ihr Verhalten bei der Oxydation untersuchen. Dazu kommt noch, dafs, obgleich die Selbstständigkeit der erwähnten Alkohole, meiner Meinung nach, für genügend bewiesen angesehen werden kann, ich dieselben dennoch nicht in genügender Reinheit ausscheiden konnte. Daher habe ich auch die Absicht, diese Alkohole in gröfseren Mengen darzustellen und mich mit dem näheren Studium ihrer Eigenschaften zu beschäftigen.

Allé oben angeführten Versuche über die Synthese der tertiären Alkohole und der Ketone haben die Ansichten Saytzeff's und Wagner's vollkommen bestätigt.

Untersuchung der hochsiedenden Nebenproducte, welche man gleichzeitig mit den Ketonen und den tertiären Alkoholen bei der Einwirkung von Säurechloranhydriden auf zinkorganische Verbindungen erhält.

Auf die Nebenproducte mit höherem Siedepunkt, welche sich zugleich mit den Ketonen bilden, hat schon Freund *), als er Ketone darstellte, seine Aufmerksamkeit gelenkt. Jedoch konnte er weder die Natur, noch die Zusammensetzung dieser Körper bestimmen, da sie keinen beständigen Siedepunkt zeigten. Dem Anscheine nach ähnliche Producte erwähnt auch A. Popoff in seiner Untersuchung über die Ketone **). Auch bei der Darstellung verschiedener tertiärer Alkohole bilden

*) Diese Annalen 118, 1.

**) Die Beschreibung der einwerthigen Ketone, Kasan 1869.

sich zugleich mit den Alkoholen und den Ketonen diese hochsiedenden Nebenproducte, aber in so geringer Menge, daß ihre Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol *) bemerkte ich die Bildung eines Nebenproducts mit dem Siedepunkt 217 bis 219°, sammelte dasselbe und bin zur Ansicht geführt worden, seine Bildung müsse man dem geringen Ueberschusse des zur Reaction genommenen Chlorisovaleryls zuschreiben. Die Natur und die Zusammensetzung dieses Körpers blieben damals unerklärt. Als ich mich mit der Darstellung größerer Mengen von Dimethylisopropylcarbinol beschäftigte (um daraus die Dimethylisopropylelessigsäure darzustellen), erhielt ich auch das Nebenproduct mit dem Siedepunkt 189 bis 191°. Nachdem ich auf diese Weise zwei dem Anscheine nach analoge Producte zur Verfügung hatte, welche auch, nach ihren Siedepunkten zu urtheilen, ziemlich rein waren, konnte ich zu ihrer ausführlichen Untersuchung schreiten.

Nicht weniger interessant, als die Bestimmung der chemischen Natur dieser Körper, war das Auffinden der Ursachen ihrer Entstehung bei der Einwirkung von Säurechloranhydriden auf zinkorganische Verbindungen. Dieses konnte indirect zur Erläuterung des Mechanismus dieser Einwirkung selbst dienen. Die Bestimmung der Zusammensetzung der hochsiedenden Nebenproducte hat mir gezeigt, daß sie dem Mesityloxyd analoge Producte der Condensation der Ketone sein müssen. Auf den ersten Blick schien es, daß man die Bildung dieser Producte durch die wasserentziehende Wirkung von Chlorzink auf Ketone leicht erklären könnte. Da es bekannt war, daß die tertiären Alkohole beim Abdestilliren aus einer wässrigen Lösung von ZnCl_2 leicht Wasser verlieren und ungesättigte Kohlenwasser-

*) Journ. d. russ. chem. Ges. 3, 170; diese Annalen 173, 192.

stoffe geben, so erschien es nicht unwahrscheinlich, daß auch die Ketone, welche sich zugleich mit den tertiären Alkoholen bilden, diese Producte beim Abdestilliren von der chlorzinkhaltigen Lösung liefern. Diese Ansicht führte mich zum Studium der

Einwirkung von Chlorzink auf Aceton.

Wenn man Aceton mit wasserfreiem ZnCl_2 in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade zwei Tage lang erhitzt, so bildet der Inhalt der Röhre eine dicke dunkelbraune Masse. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so erhält man eine kleine ölige Schicht auf der Oberfläche der Lösung. Dieses mit Wasser ausgewaschene und über CaCl_2 getrocknete Product beginnt bei der Destillation bei ungefähr 200° zu sieden und die Temperatur steigt bald bis auf 300° , dabei bleibt ohngefähr noch die Hälfte des ganzen Products als harzige Masse in dem Destillationsapparate zurück. Ganz ebenso verhält sich das Aceton zu ZnCl_2 , wenn man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läßt, nur ist dann die Reaction viel langsamer. Wasserfreies ZnCl_2 wirkt also auf Aceton nicht nur beim Erhitzen ein, sondern giebt mit demselben auch ohne Erhitzen ein Gemenge höherer Condensationsproducte. Höchst merkwürdig ist es aber, daß wasserfreies ZnCl_2 , trotzdem es so energisch condensirend wirkt, immer nur eine sehr geringe Menge vom angewandten Aceton verändert. Etwas anders verhält sich eine wässrige Chlorzinklösung; beim Erhitzen von Aceton mit solcher Lösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade während zweier Tage verächtet sich das Aceton weniger stark, als bei Einwirkung von wasserfreiem Chlorzink. Unterwirft man das bei letzterer Reaction erhaltene Oel der Destillation mit dem Thermometer, so beginnt es schon bei 140° zu sieden, das Quecksilber im Thermometer steigt dennoch bald bis zu

300°, und im Destillationsapparate bleibt dabei gleichfalls ein harziger Rückstand. Der Umstand, daß die erhaltene Flüssigkeit schon bei 140° zu sieden beginnt, kann auf die Anwesenheit einer unbedeutenden Menge von Mesityloxyd deuten. Durch die oben beschriebenen Versuche der Einwirkung von wasserfreiem ZnCl_2 auf Aceton läßt sich nur die Bildung der hochsiedenden Nebenproducte bei der Reaction von 2 Mol. $\text{R}'\text{COCl}$ auf 1 Mol. $\text{Zn}(\text{R}')_2$ erklären, weil die bei dieser letzteren Reaction sich bildenden Nebenproducte ebenfalls keinen beständigen Siedepunkt haben und bei ihrer Destillation im Destillationsapparate immer harzige Producte zurückbleiben. Außerdem war bei der Einwirkung von 2 Mol. $\text{R}'\text{COCl}$ auf ein Mol. ZnR'_2 die Menge der hochsiedenden Körper desto größer, je später das Reactionsproduct durch Wasser zersetzt wurde und je länger also die Reaction zwischen dem entstandenen ZnCl_2 und Aceton vor sich gehen konnte. Die Entstehung der Condensationsproducte bei der Bereitung tertiärer Alkohole kann man aber nicht durch wasserentziehende Wirkung der ZnCl_2 -Lösung auf die sich hierbei in geringer Menge bildenden Ketone erklären. Bei der oben beschriebenen Wirkung der wässrigen ZnCl_2 -Lösung auf Aceton, beim zweitägigen Erhitzen auf 100°, verdichtete sich nur eine geringe Menge desselben und Mesityloxyd konnte darin nur in den allergeringsten Mengen vorhanden sein. Dennoch bestehen aber die Producte, welche sich bei der Einwirkung von 1 Mol. $\text{R}'\text{COCl}$ auf 2 Mol. $\text{Zn}(\text{R}')_2$ bilden, fast vollständig aus Analogen des Mesityloxyds. In Anbetracht der oben beschriebenen Versuche mußte jedoch die Ansicht, daß die condensirten, sich bei der Einwirkung von 1 Mol. $\text{R}'\text{COCl}$ auf 2 Mol. ZnR'_2 bildenden Producte ihre Entstehung der wasserentziehenden Wirkung von ZnCl_2 auf Ketone verdanken, aufgegeben werden.

Eine andere Erklärung der Entstehung von Condensations-

producten der Ketone könnte in der wasserentziehenden Wirkung der organischen Zinkverbindungen gesucht werden. Einige hierauf bezügliche Beobachtungen findet man schon in der chemischen Literatur. Rieth und Beilstein *) erhielten bei der Einwirkung von Aceton auf Zinkäthyl das Phoron, Butlerow **) erhielt bei der Einwirkung von Aceton auf Zinkmethyl ein schweres, unangenehm riechendes Oel, welches er für einen Kohlenwasserstoff hielt und dessen Bildung er durch wasserentziehende Wirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ auf Aceton erklärte. Die erwähnten Untersuchungen ließen bis zu einem gewissen Grade die Möglichkeit zu, auch in dem zu untersuchenden Falle die Bildung von verdichteten Producten der wasserentziehenden Wirkung der organischen Zinkverbindungen auf Ketone zuzuschreiben. Da einerseits bei den Versuchen von Rieth und Beilstein während der Einwirkung von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf Aceton sich nur Phoron und kein Mesityloxyd (was jedenfalls etwas befremdend erscheint) bildet, und andererseits die von Butlerow bei der Einwirkung von Aceton auf $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ erhaltenen verdichteten Producte von ihm nicht untersucht worden waren, so hielt ich es für nothwendig, ausführliche Versuche über die Wirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf Aceton anzustellen.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Aceton.

Nach Rieth und Beilstein wirkt Zinkäthyl beim Erhitzen sehr energisch auf Aceton ein. In der That, wenn man 1 Mol. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ mit 1 Mol. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zusammenmischt und am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Acetons erhitzt (bei gewöhnlicher Temperatur findet keine merkliche Einwirkung statt), so bemerkt man im Laufe der

*) Diese Annalen **126**, 145.

**) Zeitschrift für Chemie 1864, 385.

ersten 10 bis 15 Minuten gar keine Veränderung des Gemisches, später tritt aber plötzlich eine heftige Reaction ein, im Kolben findet ein starkes Aufschäumen statt und durch den stark abgekühlten Kühler kommen anfangs Dämpfe von freiem Aceton und später die von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum Vorschein. Ungeachtet der raschen Abkühlung des Kolbens gelingt es nicht, die Reaction zu beruhigen und sie dauert so lange fort, bis die letzten Spuren von freiem $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Aceton verbraucht sind. Nach Beendigung der Reaction stellt die Masse im Kolben eine stark blasige Masse dar, welche, indem sie sich abkühlt, bald zu einer zähen amorphen Substanz wird.

Zersetzt man nun diese Substanz mit Wasser, so erhält man, unter einer unbedeutenden Gasausscheidung, viel Zinkhydrat und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich eine gefärbte ölige Schicht, welche den starken charakteristischen Geruch der Condensationsproducte des Acetons besitzt. Diese Schicht wurde auf dem Oelbade vom $\text{Zn}(\text{OH})_2$ abdestillirt, zur Entfernung des Acetons mit Wasser gewaschen, über geschmolzener Potasche getrocknet und mit dem Thermometer destillirt. Der Körper fing bei ungefähr 110° an zu siedern und der Quecksilberfaden des Thermometers stieg allmählig bis 300° , wobei im Destillationsgefäß nur ein geringer Theil zurückblieb. (Bei den Versuchen von Rieth und Beilstein gingen die erhaltenen Producte bei der nämlichen Temperatur über.) Nachdem dieses Product einige Mal der fractionirten Destillation unterworfen war, gelang es, eine Portion mit dem ziemlich constanten Siedepunkt von 128 bis 133° zu gewinnen, welche den Geruch des Mesityloxyds besaß. Die Bestimmung des Jods in der Jodwasserstoffverbindung dieses Körpers gab folgende Resultate :

0,2345 Grm. des Körpers gaben 0,2470 AgJ, was $56,82$ pC. J entspricht; für die Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{JO}$ sind $56,19$ pC. berechnet.

Es gelang mir nicht, das Phoron mit constantem Siede-

punkt abzuschneiden, deswegen wurde auch die Analyse dieses Körpers nicht ausgeführt. Die Versuche, das Phoron aus den Portionen, welche einen dem Phoron nahen Siedepunkt hatten, zum Krystallisiren zu bringen, mislangen gleichfalls. Die Portion, welche unter 128° siedete, bestand aus einem Gemenge von Mesityloxyd und Aceton. In dem Wasser, mit welchem die erhaltene Oelschicht ausgewaschen wurde, fand man nur Aceton.

Die folgenden zwei Versuche wurden ohne Erhitzen ausgeführt. Das Aceton wurde unter Abkühlung zum $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugegossen.

Im Laufe von drei bis vier Tagen veränderte sich die Farbe und die Beweglichkeit der Flüssigkeit nicht im geringsten. Am vierten oder fünften Tag fing die Flüssigkeit an dick zu werden, wobei sich aus ihr allmählig Gase entwickelten. Nach 10 Tagen war das Gemenge so dick geworden, daß es sich im Kolben kaum bewegte und auf seiner Oberfläche bildete sich ein ziemlich bedeutendes Häutchen, welches aus Gasbläschen bestand, die in der oberen Schicht dieses Gemenges enthalten waren. Als diese Masse mit Schnee zersetzt wurde, so zeigte sich, daß sie viel freies Aceton enthielt; auf der Flüssigkeitsoberfläche sammelte sich eine ölige Schicht, welche mit Wasser ausgewaschen, über geschmolzener Potasche getrocknet und destillirt wurde. Bei der Destillation erhielt man, ebenso wie im ersten Versuche, ein Gemenge von Producten, welche von 115 bis 300° siedeten, doch war die Menge jenes Theils des Oeles, welcher zwischen 128 und 133° gesammelt wurde, größer als alle übrigen Producte zusammengenommen. Die Bestimmung von Jod in der Jodwasserstoffverbindung dieser Portion gab folgende Resultate :

0,5980 Grm. der Substanz lieferten 0,7075 AgJ, was $56,26$ pC. Jod entspricht. Die Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{JO}$ fordert $56,19$ pC. Jod.

Auf diese Weise erwies sich der bei 128 bis 130° siedende Körper als ziemlich reines Mesityloxyd; aber eben so wie im ersten Versuche gelang es mir nicht, das sich bei dieser Reaction bildende Phoron in genügend reinem Zustande zu erhalten.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Aceton.

Wenn man 1 Mol. C_3H_6O mit 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so beginnt die Reaction unter kaum hörbarem Knistern schon bei den ersten Tropfen Aceton, welche in den Kolben zum $Zn(CH_3)_2$ zugegossen werden, und allmählig stellt sich eine Gasentwicklung ein. Nach Hinzufügung des ganzen Acetonquantums wurde das Gemenge ziemlich dick und trübe. Gase entwickelten sich dabei beständig. Nach etwa 15 Minuten hatte sich die Mischung in eine gallertartige Masse verwandelt, welche eine weißlichgraue Farbe besaß und eine große Menge der während der Reaction gebildeten und in der Masse zurückgebliebenen Gasbläschen einschloß. Nach Verlauf einer Woche wurde die gallertartige Masse fester und geborsten. Als sie mit einer großen Menge Wasser bearbeitet wurde, entwickelten sich keine Gase und die einzelnen Stücke wurden vom Wasser nur sehr schwer angegriffen. Man war gezwungen, die Flüssigkeit von ihnen wiederholt abzudestilliren und neue Mengen Wasser zuzusetzen; aber auch unter dieser Bedingung zersetzte sich die Masse nicht leicht und zu Ende mußte man das sich ausscheidende Zinkoxyd in Salzsäure auflösen, um auf diese Art alles Oel auszuschcheiden.

Dieses Oel enthielt Spuren von Aceton und stellte ein Gemenge der Condensationsproducte dar, welche von 105 bis 300° siedeten. Aus ihnen wurde das Mesityloxyd mit dem Siedepunkt von 128 bis 132° ausgeschieden. Die Bestimmung

des Jods in der Jodwasserstoffverbindung dieses letzteren gab befriedigende Resultate :

0,4390 Grm der Substanz gaben 0,4600 AgJ oder 56,60 pC. J, die Formel $C_6H_{11}JO$ fordert 56,19 pC.

Bei einem anderen Versuche wurde das Aceton sehr langsam zum $Zn(CH_3)_2$ zugegossen, wobei der Kolben mit $Zn(CH_3)_2$ in Wasser und Schnee stand. Auf diese Weise war das Knistern schwächer, als beim ersten Versuche; es entwickelten sich auch weniger Gase und die Flüssigkeit wurde nicht so schnell dick; nach Verlauf einer Stunde stellte aber das Gemenge doch eine weißlichgraue gallertartige Masse vor. Die weitere Veränderung der Masse und auch die nach der Zersetzung mit Wasser erhaltenen Producte erwiesen sich als vollkommen identisch mit den im ersten Versuch beobachteten.

Aus den angeführten Versuchen sieht man, daß das $Zn(CH_3)_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$, wenn auch unter verschiedenen Bedingungen, auf Aceton stets nur Wasser entziehend einwirken und ein Gemenge von Condensationsproducten bilden. Die Bildung von Mesityloxyd wird durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt :

doch besteht die Einwirkung der organischen Zinkverbindungen auf Aceton nicht allein in der Verdichtung zu Mesityloxyd. Aus $C_6H_{10}O$ und C_3H_6O findet wahrscheinlich unter nochmaliger Ausscheidung von Wasser eine weitere Verdichtung statt und auf diese Art erhält man höhere Producte.

Durch die beschriebene Wirkung von $Zn(CH_3)_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ auf Aceton kann man sich ganz deutlich die Entstehung der Condensationsproducte der Ketone bei der Reaction von 1 Mol. $R'COCl$ auf 2 Mol. ZnR'_2 vorstellen. Wenn man die letzte Hälfte von $R'COCl$ zu 2 Mol. ZnR'_2 zugießt, befindet sich im Kolben nicht nur 1 Mol. ZnR'_2 , sondern auch

$R'-CR'(OZnR')Cl$, und das Chloranhydrid, indem es mit dieser Verbindung zusammentrifft, kann auf einen kleinen Theil davon unter Bildung von Keton und $ZnCl_2$ einwirken. Das gebildete Keton giebt seinerseits mit dem noch vorhandenen freien ZnR'_2 Verdichtungsproducte; da aber das ZnR'_2 zur Hälfte mit der Verbindung $R'-CR'(OZnR')Cl$ verdünnt ist, so wird seine Wirkung auf die Ketone schwächer sein, als wenn es frei ist, und daher werden aller Wahrscheinlichkeit nach die entstehenden Verdichtungsproducte des Ketons fast ausschließlich aus den Analogen von Mesityloxyd bestehen. Das sich bei der Verdichtung der Ketone ausscheidende Wasser wird einen Theil von ZnR'_2 zersetzen und zwar unter Entwicklung von Gasen, was bei der Reaction öfters wirklich beobachtet wird. Um diese Behauptung zu bestätigen wurde folgender Versuch ausgeführt. Unter Abkühlung gofs man 1 Mol. CH_3COCl zu 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ allmählig zu (das Zinkmethyl wurde in diesem Verhältnifs genommen, um den letzten Mengen Chloranhydrid die Möglichkeit zu gewähren, ein wenig mehr $R'-CR'(OZnR')Cl$ in Aceton und $ZnCl_2$ zu zerlegen); das Gemenge blieb in Schneewasser stehen. Nach ein bis zwei Stunden begannen aus der röthlich gewordenen Flüssigkeit sich Gase zu entwickeln und später erstarrte dieselbe zu einer dunkelbraunen amorphen Masse. Als die Masse mit Wasser zersetzt, wobei eine nur schwache Gasentwicklung stattfand, und die Verdichtungsproducte abdestillirt waren, so erhielt man Aceton und Mesityloxyd; von letzterem ungefähr die Hälfte der ganzen Menge von Product. Zu näherer Bestimmung der Natur des höher siedenden Products wurde seine Verbindung mit HJ dargestellt.

I. 0,4625 Grm. gaben 0,4850 AgJ.

II. 0,6150 „ „ 0,6475 „

	Berechnet für C_6H_3JO	Gefunden	
		I.	II.
J	56,19	56,66	56,89.

Die Bildung von Mesityloxyd kann man sich in diesem Falle so vorstellen, daß beim Zugießen von 1 Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{COCl}$ zu 1 Mol. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ die letzten Portionen Chloracetyl zum Theil die Verbindung $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OZnCH}_3)\text{Cl}$ in Aceton und ZnCl_2 zersetzen, dadurch bleibt ein Theil von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ frei und kann das Aceton zu Mesityloxyd verdichten. Je schneller das Chloracetyl zum $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zugegossen wird, desto mehr wird es von der Verbindung $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OZnCH}_3)\text{Cl}$ zersetzen und desto mehr $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ bleibt frei, demgemäß vermehrt sich auch entsprechend die Menge von Mesityloxyd.

Einige dem Mesityloxyd analoge Derivate: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
und $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$.

Unter den Producten der Verdichtung der Ketone von der allgemeinen Bildungsart $2\text{RCOR} - \text{H}_2\text{O}$ war bis jetzt nur ein einziges und zwar das einfachste Glied, Mesityloxyd, bekannt. Zuerst wurde das Mesityloxyd von Kane *) durch Einwirkung von H_2SO_4 , so wie von HCl auf Aceton erhalten. Später erhielt es Fittig **) bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Aceton. Baeyer ***) , Klaisen †) und Kasantzew ††) forschten nach den Bedingungen, unter welchen man bei der Einwirkung von HCl auf Aceton die größte Menge von Mesityloxyd erhält.

Das Verhalten von Mesityloxyd zu verschiedenen Reagentien und seine chemische Natur sind ziemlich ausführlich erforscht. So untersuchte Fittig †††) das Verhalten von

*) Pogg. Ann. **44**, 433.

) Diese Annalen **110, 32.

***) Daselbst **140**, 297.

†) Daselbst **100**, 1.

††) Journal der russischen chemischen Gesellschaft **7**, 172.

†††) Diese Annalen **110**, 23.

Mesityloxyd zu Salpeter- und Schwefelsäure, desgleichen behandelte er es auch mit Chlor, die sich hierbei bildenden gefärbten öligen Körper wurden aber von ihm fast gar nicht näher untersucht und daher kann man auch über dieselben nichts Bestimmtes sagen. Eine in dieser Richtung ausführlichere Untersuchung führte Baeyer *) aus, welcher bei der Einwirkung von Chlor auf Mesityloxyd den Körper $C_6H_5Cl_4O$ und bei der Einwirkung von PCl_5 die Verbindung $C_6H_{10}Cl_2$ erhielt. Die letztere Verbindung verwandelte Baeyer weiter in C_6H_5Cl . Baeyer's Versuche haben also dargethan, daß das Mesityloxyd sich zu Chlor und PCl_5 ebenso wie das Aceton selbst verhält. Als er Mesityloxyd in Alkohollösung mit Natriumamalgam behandelte, erhielt er ein mit Camphergeruch begabtes Oel, welches bei der Destillation sich anfangs zersetzte, indem es Wasser ausschied und erst bei 206° einen constanten Siedepunkt zeigte. Der Körper mit diesem Siedepunkt erwies sich der Zusammensetzung nach als $C_{12}H_{22}O$; Baeyer hielt diesen letzteren Körper für Mesityläther und erklärte seine Bildung durch den Verlust von Wasser aus dem Mesitylalkohol, welcher bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Mesityloxyd entstehen konnte. Diese Anschauung drückte er durch folgende Gleichungen aus :

Die unlängst von Klaisen **) ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß bei der Reduction von Mesityloxyd durch Natriumamalgam sich nicht $C_{12}H_{22}O$, sondern $C_{12}H_{20}O$ (also etwa Pinakolin von Mesityloxyd) bildet. Klaisen drückte die Bildung dieses Körpers folgendermaßen aus :

*) Diese Annalen **140**, 297.

) Daselbst **180, 1.

Außerdem bemerkte Klaisen, daß zugleich mit diesem Product in geringen Mengen ein krystallinischer Körper entsteht, den er jedoch nicht näher untersuchte (vielleicht Pinakon von Mesityloxyd). Weiter fand Klaisen, daß das Mesityloxyd mit Brom sich zu einem gefärbten schweren Oel, wahrscheinlich $C_6H_{10}Br_2O$, verbindet und daß dieses Oel sich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt. Als Klaisen Mesityloxyd durch Salpetersäure oxydirte, so erhielt er Essig- und Oxalsäure. Eine Verbindung des Mesityloxyds mit Jodwasserstoff darzustellen gelang mir. Am bequemsten erhält man diese Verbindung, indem man Jodwasserstoffgas unter Abkühlung in Mesityloxyd leitet. Die Verbindung $C_6H_{11}JO$ erscheint, nachdem sie mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet ist, als eine schwere, dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Aetzkalklösung wieder Mesityloxyd giebt.

Das dem Mesityloxyd nächste Analogon wird $C_8H_{14}O$ sein (aus dem Methyläthylketon); diese Verbindung erhielt ich zugleich mit Methyläthylketon bei der Einwirkung eines Moleculs Chlorpropionyl auf 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$. Das auf diese Art bereitete Gemenge erscheint als eine ziemlich dicke dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher nach einiger Zeit sich Gase zu entwickeln anfangen. Nach Verlauf eines Tages erstarrt die recht dick gewordene Flüssigkeit zu einer dunkeln amorphen Masse. Wird diese Masse mit Wasser zersetzt, so erhält man eine ölige Schicht, und wird nun dieses Oel über geschmolzener Potasche getrocknet und fractionirt, so kann man daraus einen bei 167 bis 168° siedenden Theil gewinnen, dessen Geruch etwas an Mesityloxyd erinnert. Die Verbrennung dieses Körpers mit CuO gab folgende Resultate :

0,1825 Grm. der Verbindung gaben 0,4670 CO_2 und 0,1680 H_2O .

	Versuch	Nach der Formel $C_8H_{14}O$ berechnet
C	75,83	76,19
H	11,18	11,11.

Dieser Körper erscheint als farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; seine Entstehung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Methyläthylketon) $-\text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab Folgendes:

Wasser bei 0°	1,9560 Gmm.
Dasselbe Volum des Körpers . .	1,7155 „
Wasser bei + 18°	1,9530 „
Dasselbe Volum des Körpers bei + 18°	1,6840 „

Hieraus berechnet man:

Das specifische Gewicht bei 0°	0,8770.
Das spec. Gewicht bei + 18° .	0,8620.
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und + 18°	0,00103.

Bei der Einwirkung von gasförmigem Jodwasserstoff auf $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ erhält man ein schweres dunkelgefärbtes Oel von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{JO}$.

Die Bestimmung der Jodmenge in dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

0,2900 Grm. der Verbindung gaben 0,2645 AgJ, was 49,81 pC. J ausmacht; für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{JO}$ fordert die Theorie 50,00 pC. J.

Analog der Bildung des so eben beschriebenen Productes kann man erwarten, aus dem Methylisopropylketon die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ zu erhalten; und in der That bekam ich diese Verbindung bei der Reaction zwischen Chlorisobutyryl und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ als Nebenproduct. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist und bei einer Temperatur von 189 bis 191° siedet.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,1825 Grm. Substanz 0,5200 CO_2 und 0,1925 H_2O .

	Versuch	Theorie für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
C	77,69	77,92
H	11,72	11,69.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab :

Wasser bei 0°	1,0400 Grm.
Dasselbe Volum der Substanz bei 0°	0,9050 "
Wasser bei + 20°	1,0390 "
Dasselbe Volum der Substanz bei + 20°	0,8890 "

Hieraus ergibt sich :

Das specifische Gewicht bei 0° .	0,8700.
Das spec. Gewicht bei + 20° .	0,8550.

Da dieser Körper sich direct mit Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoff vereinigt, so folgt wohl daraus, daß er eine ungesättigte Verbindung ist. Das Chlorwasserstoffderivat wurde dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff unter Abkühlung in $C_{10}H_{18}O$, welches mit einer geringen Menge Wasser vermischt war. Die mit Wasser ausgewaschene und über $CaCl_2$ getrocknete Verbindung stellte ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches einen etwas an Terpentin erinnernden Geruch besaß. Die Bestimmung des Chlors in dieser Verbindung führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,4840 Grm. der Verbindung gaben 0,3660 $AgCl$.

II. 0,8495 " " " " 0,2655 "

	Berechnet für $C_{10}H_{19}ClO$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	18,62	18,49	18,45.

Leitet man gasförmigen Jodwasserstoff unter Abkühlung in $C_{10}H_{18}O$, so erhält man einen dunkelgefärbten krystallinischen Körper, welcher bei Zimmertemperatur fest bleibt.

Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol erhält man in einigen Fällen gar keinen Alkohol, sondern nur ein Gemenge von Methylisobutylketon und ein hochsiedendes Product.

Trennt man dieses Nebenproduct vom Keton, so geht es bei der Destillation bei 217 bis 219° über und erscheint als eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit,

0,258 Grm. gaben 0,7845 CO₂ und 0,2760 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₂ O	Gefunden
C	79,12	79,17
H	12,08	12,18.

Wie aus der Analyse ersichtlich, erwies sich dieser Körper als C₁₂H₂₂O und seine Bildung aus Methylisobutylketon findet nach folgender Gleichung statt :

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab :

Wasser bei 0°	1,0400 Grm.
Dasselbe Volum der Substanz bei 0°	1,8990 „
Wasser bei + 20°	1,0390 „
Dasselbe Volum der Substanz bei + 20°	1,8880 „

Hieraus ergibt sich :

Das specifische Gewicht bei 0° .	0,8640.
Das spec. Gewicht bei + 20° .	0,8490.

Die Verbindung dieses Körpers mit Chlorwasserstoff wurde auf dieselbe Weise wie die vorhergehende bereitet. Die Bestimmung von Chlor in dem erhaltenen hellgelben Oele ergab :

0,3110 Grm. Substanz lieferten 0,2015 AgCl. Diefs entspricht 16,01 pC. Cl, nach der Formel C₁₂H₂₂ClO berechnet man 16,05.

Die Jodwasserstoffverbindung wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf C₁₂H₂₂O erhalten :

0,1565 Grm. gaben 0,1210 AgJ. Das macht 41,72 pC. J, der Formel C₁₂H₂₂JO entspricht 40,96.

Die oben beschriebenen von mir erhaltenen Verbindungen kann man am wahrscheinlichsten für ungesättigte Ketone halten. Sie verbinden sich alle mit Brom und geben dabei schwere dunkelgefärbte Oele. Die Bestimmung von Brom konnte in Folge der heftigen Zersetzung unter Ausscheidung von Bromwasserstoff nicht ausgeführt werden.

Der Versuch, von den Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ und $C_{12}H_{22}O$ durch Entziehung eines Moleculs Wasser zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen, führte nicht zum gewünschten Resultate, obgleich Versuche mit verschiedenen wasserentziehenden Reagentien angestellt wurden.

Aus den von mir gesammelten Thatsachen kann man natürlich keinen bestimmten Schluss über die chemische Structur der beschriebenen Körper ziehen. Zur Bestimmung der chemischen Structur der ungesättigten Ketone und theilweise auch zur endgültigen Feststellung der Structur des Mesityloxyds selbst führt, meiner Meinung nach, ein sehr bequemer Weg: der des Studiums ihrer Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren. Dieser Weg kann auf zweifache Weise betreten werden: entweder kann man diese Verbindungen reduciren und auf diese Weise zu den gesättigten Ketonen und zu secundären Alkoholen übergehen, oder man kann sie oxydiren. Ich will hier diesen und jenen möglichen Fall für das Mesityloxyd näher betrachten. Ist die Structur von Mesityloxyd wirklich $CH_3-CO-CH=C(CH_3)_2$, wie sie Kekulé annimmt, so wird bei der Verbindung mit Jodwasserstoff der Körper $CH_3CO-CH_2-CJ(CH_3)_2$ entstehen, welches Methylisobutylketon darstellt, in dem ein Wasserstoffatom des Radicals Isobutyl durch Jod ersetzt ist. Bei der Reduction dieser Verbindung muß man die Bildung von Methylisobutylketon oder Methylisobutylcarbinol erwarten. Auf diese Weise würde die Vergleichung der bei der Reduction von $CH_3-CO-CH_2-CJ(CH_3)_2$ möglicherweise entstehenden Producte mit den synthetisch dargestellten die Frage über die Structur von Mesityloxyd vollständig entscheiden. Vor Kurzem hat Kasantzew *) die Absicht ausgesprochen, die chemische Structur des Phorons mittelst einer ähnlichen Methode zu bestimmen. Er beabsichtigt näm-

*) Journal der russischen chemischen Gesellschaft 7, 172.

lich, von der Verbindung von 2 Mol. Jodwasserstoff mit 1 Mol. Phoron auszugehen. Klaisen *) versuchte Phorontetrambromid durch die Einwirkung von Zink und Schwefelsäure zu reduciren, jedoch erfolglos; der Wasserstoff entzog das Brom und reducirte das gebildete Phoron. Bei der Reduction der Verbindung von Mesityloxyd mit Jodwasserstoff wird man aber vielleicht zur Ersetzung des Halogens durch Wasserstoff gelangen. Durch Oxydation von $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CCl(CH}_3)_2$ kann man hoffen, Chlorisobuttersäure zu erhalten und durch deren Reduction zu Isobuttersäure überzugehen.

Diese Arbeit ist im Laboratorium des Herrn Prof. Butlerow ausgeführt worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

Ueber eine Dinitrosulfobenzolsäure;

von Dr. U. Sachse.

(Eingelaufen den 5. April 1877.)

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 554 hat Limpricht einige Angaben über eine Dinitrosulfobenzolsäure gemacht, welche bei 14 tägigem Erhitzen der Metanitosulfobenzolsäure mit Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht. Diese Säure und einige von ihr abgeleitete

*) Diese Annalen **190**, 1.