

## Über die Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Ketone, Bromketone und Ketonalkohole;

von

**Al. Faworsky.**

[Mitteilung aus den chemischen Laboratorien der Universität und der  
Frauenhochschule zu St. Petersburg.]

Die von Friedel entdeckte Reaktion von Phosphorpentachlorid mit dem Ketoncarbonyl ist bekanntlich von Bruylants<sup>1)</sup>, Faworsky<sup>2)</sup> und Béhal<sup>3)</sup> näher untersucht und zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n-2}$  aus Ketonen angewandt worden. Diese Untersuchungen zeigen ganz übereinstimmend, daß zunächst der Carbonylsauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt wird und dann teilweiser Zerfall des Dichlorids in ein ungesättigtes Monochlorid und Chlorwasserstoff erfolgt. In den meisten Fällen geht die Reaktion leicht vor sich und erfordert sogar Kühlung des reagierenden Gemisches. Für Methyläthylketon z. B. läßt sich die Reaktion durch folgendes Schema ausdrücken:



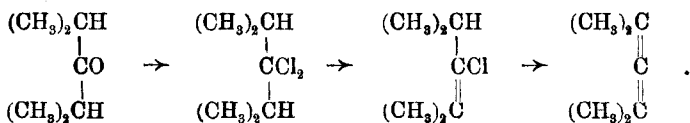
Gleichzeitig mit den erwähnten Arbeiten von Bruylants veröffentlicht L. Henry<sup>4)</sup> eine Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyron, wobei er fand, daß auch dieses Keton sich zu Phosphorpentachlorid wie die anderen Ketone verhält und das entsprechende Dichlorid bildet, und daß letzteres bei der Bearbeitung mit alkoholischer Kalilösung Tetramethylallen gibt, einen Kohlenwasserstoff, der bei 70° siedet und die für monosubstituierte Acetylenkohlenwasserstoffe charakteristischen Kupfer- und Silberverbindungen nicht bildet.

<sup>1)</sup> Ber. 8, 410 (1875).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 27, 395 (1883).

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. (6) 15, 282 (1888).

<sup>4)</sup> Ber. 8, 14 (1875).



Bei meinen Untersuchungen über ungesättigte Kohlenwasserstoffe hatte ich meinen Praktikanten mehrmals die Aufgabe gestellt, nach den Angaben von Henry Tetramethylallen aus Isobutyron darzustellen, aber trotz der verschiedensten Verfahren, die zur Abspaltung der Elemente von Chlorwasserstoff angewandt wurden, konnte man in allen Fällen nur unbedeutende Mengen einer Substanz von Kohlenwasserstoffgeruch und dem ungefähren Sdp. 70° erhalten. Um die Ursache der Mißerfolge und der Widersprüche mit den von Henry erhaltenen Resultaten aufzuklären, mußte die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Isobutyron näher untersucht werden. Dabei zeigte sich, daß diese Reaktion bei dem Isobutyron ganz eigentümlich erfolgt. Der gewöhnliche Verlauf der Reaktion, wie er bei den meisten anderen untersuchten Ketonen beobachtet wird, besteht in der Substitution des Carbonylsauerstoffes durch zwei Atome Chlor; in diesem Falle aber findet diese Substitution nur ganz minimal statt; als Hauptprodukt der Reaktion wird dagegen Monochlorisobutyron gebildet mit dem Chloratom in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe (I).

Dasselbe Verhalten zu Phosphorpentachlorid zeigte auch das Isopropyltertiärbutylketon, aus dem ebenfalls die entsprechende  $\alpha$ -Chlorverbindung erhalten wurde (II).

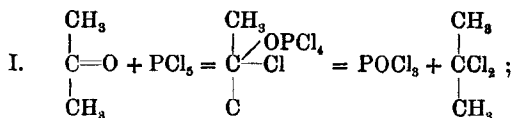


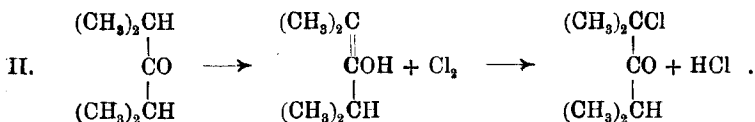
Dieses Verhalten der beiden Ketone zu einer Substanz, die in den Lehrbüchern gewöhnlich als ein spezielles Reagens auf die Carbonylgruppe angeführt wird, gehört zu den ausnahmsweisen und daher schwer erklärbaren Reaktionen dieser beiden Ketone. Dieses Verhalten mußte selbstverständlich im Zusammenhang mit der Konstitution der genannten Ketone stehen. Den Zusammenhang aber näher kennen zu lernen, gelang erst nach einer eingehenden Untersuchung ihres Verhaltens zu Phosphorpentabromid. Dabei zeigte sich, daß die Bildung halogensubstituierter Ketone, welche bei Anwendung von Phosphorpentachlorid nur als Ausnahmefall bei den zwei genannten Ketonen beobachtet wurde, beim Phosphorpenta-

bromid zur allgemeinen Regel wird. Alle in dieser Hinsicht untersuchten Ketone, von Aceton an, bilden dabei das entsprechende Bromketon, und nur bei dem Pinakolin wird außer dem Brompinakolin auch das Substitutionsprodukt des Sauerstoffs in der Carbonylgruppe gebildet. Auf diese Weise wird die Richtung der Reaktion nicht nur durch die Konstitution des Ketons, sondern auch durch die angewandte Halogenverbindung beeinflusst.

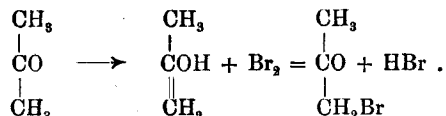
Um die erhaltenen Resultate zu erklären, muß man annehmen, daß die Fähigkeit der Ketone, mit Phosphorhalogenverbindungen mittels ihrer Carbonylgruppe zu reagieren, durch ihre Konstitution und im Zusammenhang damit durch ihre geringere oder größere Neigung zur Enolisierung bestimmt wird. Ketone von normaler Struktur — monosubstituierte und bisubstituierte Acetone — reagieren mit Phosphorpentachlorid mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, erfordern sogar Abkühlung und ersetzen dabei den Carbonylsauerstoff durch Chlor, während Tetramethylacetone (Isobutyron) und besonders Pentamethylacetone mit Phosphorpentachlorid nur beim Erwärmen reagieren — ersteres beim Erwärmen auf dem Wasserbade, letzteres nur bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140° —, wobei auch die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt; die Substitution des Carbonylsauerstoffes durch Chlor findet nur in minimaler Menge statt, als Hauptprodukt aber erhält man das entsprechende Chlorketon.

Bekanntlich nimmt die Reaktionsfähigkeit des Ketoncarbonyls überhaupt beim Übergang vom Aceton zu seinen substituierten Homologen ab. Dabei reagiert das Phosphorpentachlorid augenscheinlich als ein Chlorid in der Kälte mit Ketonen, deren Carbonylsauerstoff seine Reaktionsfähigkeit in dieser Richtung noch bewahrt hat; diejenigen Ketone aber, bei denen diese Fähigkeit stark abgenommen hat, werden beim Erwärmen durch das Chlor, welches bei höherer Temperatur als Dissoziationsprodukt des Phosphorpentachlorides auftritt, enolisiert und bilden sodann in dieser Enolform mit 1 Mol. Chlor das entsprechende Chlorketon:





Phosphorpentabromid dissoziiert beim Erwärmen, sowie auch in Lösungen, bedeutend leichter als das entsprechende Chlorid und muß daher auch eine größere Enolisierung geben. In seiner Gegenwart werden alle Ketone leicht enolisiert, die Reaktionen der Carbonylgruppe verlieren ihre Bedeutung und als Hauptprodukt der Reaktion werden Bromketone gebildet:



Auf diese Weise läßt sich die Bildung von Chlorketonen und Bromketonen bei der Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid mit Ketonen auf die Wirkung der freien Halogene zurückführen. Wie direkte Versuche gezeigt haben, bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf Ketone in der Tat dieselben Produkte wie auch bei der von Phosphorpentabromid. Es besteht dabei aber auch ein wesentlicher Unterschied, denn Phosphorpentabromid wirkt auf Ketone bedeutend energischer ein als freies Brom; so z. B. wirkt Brom auf Monobromisobutyron sogar beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht ein, während Phosphorpentabromid unter denselben Bedingungen Dibromisobutyron bildet. Brom als Dissoziationsprodukt übt offenbar eine größere enolisierende Wirkung aus, als freies Brom.

Während die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf Ketone schon längst zur Darstellung von Chloriden der Kohlenwasserstoffe und weiterhin von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  benutzt wird, kann die von uns zuerst untersuchte Reaktion von Phosphorpentabromid mit Ketonen zur Darstellung von gebromten Ketonen dienen, welche schon an und für sich, als wenig bekannte Substanzen, ein besonderes Interesse bieten.

Wie oben erwähnt wurde, lassen sich dieselben Bromketone, welche sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Ketone bilden, auch unmittelbar aus dem ent-

sprechenden Keton und Brom darstellen. Die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Ketone wurden in meinem Laboratorium bis jetzt nur zur Darstellung der entsprechenden Ketonalkohole angewandt, nach deren Eigenschaften man in jedem einzelnen Falle die Konstitution des Bromketons, das als Ausgangsmaterial diente, bestimmen konnte.<sup>1)</sup> Auf Grund aller in dieser Richtung erhaltenen Resultate kann man als Regel folgenden allgemeinen Gang der Bromierung angeben. Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid sowie auch von Brom auf Ketone nimmt das erste Bromatom die  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl ein, und dabei wird vorzugsweise das Wasserstoffatom der am wenigsten hydrogenisierten Kohlenwasserstoffgruppe substituiert. Bei dem weiteren Bromieren lagert sich das zweite Bromatom vorzugsweise an dasselbe Kohlenstoffatom an und es bildet sich vorwiegend ein unsymmetrisches  $\alpha$ -Dibromketon, oder aber, wenn das betreffende Kohlenstoffatom keine disponiblen Wasserstoffatome mehr hat, geht das Bromatom in die andere an Carbonyl gebundene Kohlenwasserstoffgruppe und man erhält in diesem Falle ausschließlich ein symmetrisch substituiertes  $\alpha$ -Dibromketon. Tribromketone bilden sich ebenfalls nur mit allen drei Bromatomen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe. Die Konstitution der Dibromketone wurde bei unsymmetrischen Derivaten mittels ihrer Dioxyime und Osazone, bei symmetrischen Derivaten durch Überführen in die entsprechenden Dioxyketone festgestellt. In einem Falle wurde ein symmetrisches Dibromketon durch seine isomere Umwandlung in die entsprechende ungesättigte Säure mittels Alkali charakterisiert, wodurch auch zugleich gezeigt wurde, daß symmetrisch bisubstituierte Ketone sich in dieser Hinsicht von unsymmetrischen  $\alpha$ -Dichlorketonen<sup>2)</sup> nicht unterscheiden.

<sup>1)</sup> An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß schon W. Ssemenow Dibromketone durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung auf Ketone dargestellt und symmetrische Dibromketone zur Darstellung von Säuren der Acrylreihe benutzt hat [Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 691 (1911)].

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] **51**, 552 (1895).

## Phosphorpentachlorid und Isobutyron.

(Bearbeitet von Frä. A. Umnowa.)

Als Ausgangsmaterial diente Diisopropylcarbinol, dargestellt nach Grignard aus Isobutyraldehyd und Magnesiumbromisopropyl. Bei der Reaktion wird außer dem Diisopropylcarbinol noch eine gewisse Menge Isobutylalkohol gebildet; aus 341 g bei 136°—139° siedendem Diisopropylcarbinol wurden 11 g Isobutylalkohol mit dem Sdp. 107°—109° erhalten. Diisopropylcarbinol wurde mittels des Chromsäuregemisches zu Isobutyron oxydiert. Aus 150 g Alkohol wurden nach der fraktionierten Destillation der Oxydationsprodukte 93 g des bei 123°—125° siedenden Ketons erhalten.

Da bei gewöhnlicher Temperatur beinahe keine Reaktion stattfindet, wurden 93 g Keton tropfenweise zu 297 g Pentachlorid zugegeben, das in einer Retorte auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen geht die Reaktion gut vor sich, es entweichen bedeutende Mengen Chlorwasserstoff und das Pentachlorid geht allmählich vollständig in Lösung. Da aber das Phosphorpentachlorid im Überschuß genommen war, schied sich ein Teil desselben nach dem Erkalten aus der Lösung wieder aus. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Retorte noch 2 Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt, worauf der flüssige Inhalt von dem beim Erkalten sich abscheidenden überschüssigen Phosphorpentachlorid in einen Kolben mit Eis zur Zersetzung der unveränderten Phosphorchlorverbindungen abgossen wurde. Die dabei ausgeschiedene Schicht der Chlorderivate wurde durch ein nasses Filter abfiltriert und mit Wasserdampf abdestilliert. 95 g des vom Wasser abgeschiedenen und mit Calciumchlorid getrockneten Produktes wurden unter 150 mm Druck fraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

1. 90°—92° . . .	20 g	5. 98°—121° . . .	5 g
2. 92° . . .	21 g	6. 121°—125° . . .	12 g
3. 92°—93° . . .	13 g	7. 125°—129° . . .	4 g
4. 93°—98° . . .	1 g		

Die ersten drei Fraktionen wurden noch zweimal unter einem Druck von 758 mm destilliert; schließlich wurden 32 g

einer Substanz mit dem Sdp.  $141^{\circ}$ — $142^{\circ}$  erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

- I. 0,1509 g gaben 0,3122 g  $\text{CO}_2$  und 0,1207 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,1436 g gaben 0,2987 g  $\text{CO}_2$  und 0,1154 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0,1629 g gaben 0,1530 g  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ :	I.	II.	III.
C	56,55	56,42	56,73	— %
H	8,81	8,94	8,99	— „
Cl	23,87	—	—	23,22 „ .

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,9800;  $d$  20/0 = 0,9592.

Dampfdichtebest. nach V. Meyer. Gef.: 76,02. Ber.: 74,25.

Molekularrefraktion. Gef.: MR. = 39,67. Berechnet mit Sauerstoff in der Carbonylgruppe: MR. = 39,41.

Nach diesen Angaben kann man schließen, daß die erhaltene Substanz Monochlorisobutyron ist und das Produkt der Substitution von einem Atom Wasserstoff im ursprünglichen Keton durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid vorstellt. Das Monochlorketon ist eine farblose Flüssigkeit mit einem an das ursprüngliche Keton erinnernden Geruch, Sdp.  $142^{\circ}$  (760 mm) und  $92^{\circ}$  (150 mm), gibt mit einer Semicarbazidlösung keine Verbindung und erstarrt nicht in Kältemischung.

Zur Bestimmung der Konstitution wurde das Chlorketon verseift; 27 g Chlorketon wurden mit 25 g Kaliumcarbonat und 225 g Wasser in einem mit einem Rührer versehenen Kolben während 36 Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt unter 761 mm Druck fraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

- 1.  $120^{\circ}$ — $161^{\circ}$  . . . . . 3 g,
- 2.  $161^{\circ}$ — $165,5^{\circ}$  . . . . . 13 g.

Nach einer zweiten Destillation gab die zweite Fraktion 11 g einer Substanz vom Sdp.  $164,5^{\circ}$ — $165^{\circ}$ .

0,1007 g gaben 0,2387 g  $\text{CO}_2$  und 0,0990 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ :	Gefunden:
C	62,62	62,68 %
H	10,95	10,90 „ .

Dampfdichtebest. nach V. Meyer. Gef.: 64,67. Ber.: 65,0.

648 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,9408;  $d$  20/0 = 0,9239.

Molekularrefraktion. Gef.: MR. = 35,87. Berechnet für einen Ketonalkohol: MR. = 36,02. Berechnet für ein Alkoholoxyd: MR. = 35,41.

Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch, der stark an den Geruch des Oxocetenols von Butlerow erinnert; mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat wurde ein kristallinisches Semicarbazon erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 196° schmolz.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0,0972 g gaben 20,1 ccm N bei 24° und 758 mm.  
 II. 0,0946 g gaben 19,6 ccm N bei 25,5° und 756,5 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$(C_7H_{13}OH)N_2HCONH_2$ :		I.	II.
N	22,44	23,12	22,94 %.

Da Kling<sup>1)</sup> angibt, daß er für Propionylcarbinol zwei Semicarbazone erhalten hatte, das eine mittels einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid vom Schmp. 66°, und das andere vom Schmp. 137° mittels einer Lösung von freiem Semicarbazid in wasserfreiem Alkohol<sup>2)</sup>, so wurde das Semicarbazon unseres Ketonalkohols noch einmal mittels einer alkoholischen Lösung von reinem Semicarbazid dargestellt, und zeigte auch in diesem Falle den Schmp. 196°.

Zur weiteren Charakterisierung des Ketonalkohols  $C_7H_{14}O_2$  wurde derselbe durch Reduktion in das entsprechende Glykol übergeführt. 28 g Ketonalkohol wurden mit Natrium in alkoholätherischer Lösung reduziert; das Produkt gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

- |    |           |       |       |                                      |
|----|-----------|-------|-------|--------------------------------------|
| 1. | 80°—135°  | . . . | 4 g   | (hauptsächlich Alkohol).             |
| 2. | 135°—145° | . . . | 5 g   | (hauptsächlich Diisopropylcarbinol). |
| 3. | 144°—161° | . . . | 10 g  | } unveränderter Ketonalkohol.        |
| 4. | 161°—170° | . . . | 6 g   |                                      |
| 5. | 184°—188° | . . . | 1,5 g |                                      |

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (8) 5, 471 (1905).

<sup>2)</sup> Kling nimmt an, daß das eine der von ihm erhaltenen Semicarbazone dem Ketonalkohol entspricht, das andere dem Alkoholoxyd. Da aber das Oxocetenol die Fähigkeit, Semicarbazone zu bilden, nicht besitzt, ist es wahrscheinlicher, daß Kling zwei stereomere, dem Ketonalkohol entsprechende Semicarbazone in Händen hatte.



Die letzte Fraktion erstarrte zu Krystallen, welche abgepreßt und sublimiert in dünnen und langen Nadeln mit dem Schmp. 59° erhalten wurden.

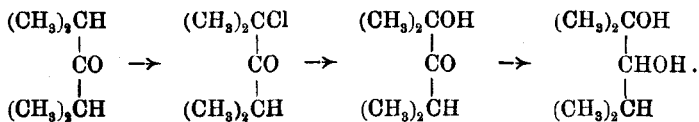
- I. 0,0981 g gaben 0,2275 g CO<sub>2</sub> und 0,1076 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1047 g gaben 0,2487 g CO<sub>2</sub> und 0,1150 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	63,63	63,25	63,45 %
H	12,12	12,18	12,10 „ .

Nach der Zusammensetzung ist das Produkt ein durch Reduktion des Ketonalkohols gebildetes Glykol.

Die Fraktion 135°—145° wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und Isobutyron mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten; sie bestand folglich zum größten Teil aus Diisopropylcarbinol.

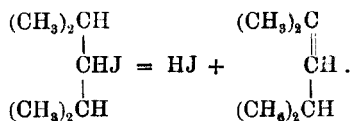
Wie aus diesen Angaben zu ersehen ist, erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyron als Hauptprodukt ein Chlorketon, das mit Kaliumcarbonatlösung einen Ketonalkohol bildet, der seinerseits sich zu dem entsprechenden Glykol reduzieren läßt. Was die Konstitution dieser Produkte betrifft, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Chlor im Keton die α-Stellung zur Carbonylgruppe einnimmt und sich die Reihe der beobachteten Umwandlungen folgendermaßen verdeutlichen läßt:



Die weitere Untersuchung bestätigte vollkommen diese Annahme: die α-Stellung des Chlors im Chlorketon, sowie auch des Hydroxyls im Ketonalkohol, den man als Dimethylisobutyrylcarbinol bezeichnen kann, wird durch die Bildung des letzteren bei der Oxydation von Dimethylisopropyläthylen bewiesen.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde Diisopropylcarbinol mittels Jodwasserstoff auf dem Wasserbade in das entsprechende Jodid übergeführt. Das letztere zersetzt sich zum Teil bei der Destillation sogar unter 30 mm Druck und siedet in weiten Grenzen. Die unter dem genannten Druck

bei 54°—56° siedende Fraktion gab bei der Behandlung mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung einen Alkohol, der die Siedetemperatur des Diisopropylcarbinols (134°—136°) zeigte und bei dessen Oxydation Isobutyron erhalten wurde. Die Ausbeute dieser Fraktion betrug 60% und nach dem Gesagten bestand dieselbe aus reinem Jodhydrin des Diisopropylcarbinols. Die ganze Menge des erhaltenen Jodids wurde mit alkoholischer Kalilösung behandelt; der dabei erhaltene Kohlenwasserstoff — Dimethylisopropyläthylen — siedete nach einer mehrmaligen Destillation über Natrium bei 82°—84°.



Der Kohlenwasserstoff wurde mit einer 1 prozent. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Auf 10 g Kohlenwasserstoff wurden 11 g Kaliumpermanganat, 1000 ccm Wasser und 4,5 g Magnesiumsulfat genommen — letzteres, um das bei der Oxydation sich bildende Alkali zu binden. Der Kohlenwasserstoff wurde in einen Kolben mit gestoßenem Eis gebracht, und die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise unter beständigem Umschütteln allmählich zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit mit den gebildeten Manganoxiden mit Wasserdampf destilliert. Über dem wäßrigen Destillat schied sich eine ölige Schicht aus, die getrennt, getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Nach der Siedetemperatur 82°—84° bestand sie aus dem nicht oxydierten Kohlenwasserstoff und betrug 3,5 g.

Das wäßrige Destillat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 1,5 g einer Flüssigkeit erhalten, welche bei der ersten Destillation bei 160°—164° siedete und den Geruch des oben beschriebenen Ketonalkohols vom Siedep. 164° hatte. Mit einer Semicarbazidlösung gab diese Flüssigkeit Krystalle eines Semicarbazons, welche nach einem zweimaligen Umkrystallisieren aus Alkohol bei 195° schmolzen (der Schmelzpunkt des Semicarbazons aus Ketonalkohol liegt bei 195° bis 196°).

0,0998 g gaben 19,9 ccm N bei 18,5° und 754,1 mm.

Berechnet für  $C_8H_{17}N_3O$ :

N 22,44

Gefunden:

22,68 %.

Von den anderen Oxydationsprodukten wurden gegen 1 g Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure ausgeschieden; die Säuren wurden in Form ihrer Salze bestimmt. Die Versuche, das erste Oxydationsprodukt, das dem Kohlenwasserstoff entsprechende Glykol, auszuschcheiden, blieben erfolglos, so daß man annehmen muß, daß dasselbe sofort und mit Leichtigkeit unter Bildung des Ketonalkohols weiter oxydiert wird.<sup>1)</sup>

Die durch Oxydation von Dimethylisopropyläthylen erfolgte Bildung eines Ketonalkohols von den Eigenschaften, welche mit denen des Ketonalkohols aus dem Chlorketon identisch sind, entscheidet die Frage über die Konstitution des letzteren: bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyron wird durch Chlor das Wasserstoffatom substituiert, das zur Carbonylgruppe die  $\alpha$ -Stellung einnimmt.

Das Chlorketon ist das Hauptprodukt der Reaktion; seine Ausbeute beträgt gegen 75% aller gebildeten Produkte. Außer dem Chlorketon erhält man bei dem Fraktionieren, wie oben gezeigt wurde, eine unter 150 mm Druck bei 121°—125° siedende Fraktion; nach ihrem Chlorgehalt (42%) entspricht dieselbe ungefähr dem gewöhnlichen Produkt des Ketons mit Phosphorpentachlorid, das sich durch Substitution des Carbonylsauerstoffs mit Chlor bildet; die vollständige Elementaranalyse zeigte aber, daß die Fraktion auch Sauerstoff enthält, und augenscheinlich aus einem Gemisch von normalem Substitutionsprodukt mit Monochlorketon und Produkten der weiteren Chlorierung besteht.

### Phosphorpentachlorid und Pentamethylacetone.

(Bearbeitet von E. Fritzmann.)

Das Keton wurde aus Isopropyltertiärbutylcarbinol und letzteres aus Isobutylaldehyd und Magnesiumchlortertiärbutyl erhalten. Die Ausbeute an Carbinol beträgt gegen 25%; etwa die Hälfte des Aldehyds wird zu Isobutylalkohol reduziert und der übrige vierte Teil zu dem entsprechenden Aldol kondensiert.

<sup>1)</sup> Vgl. Blaise u. Herrmann, Ann. chim. phys. (8) 20, 173 (1910).

siert, welcher bei der weiteren Reduktion das Glykol von Lieben bildet. Der auf diese Weise dargestellte Alkohol siedet unter einem Druck von 760 mm bei 150°—151°, erstarrt in einem Kältegemisch von Schnee mit Kochsalz zu Krystallen vom Schmp. —13° und hat campherartigen Geruch.

I. 0,0898 g gaben 0,2438 g CO<sub>2</sub> und 0,1110 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,0970 g gaben 0,2620 g CO<sub>2</sub> und 0,1210 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH:		I.	II.
C	73,85	73,95	73,95 %
H	13,85	13,74	13,86 „

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,8479;  $d$  20/0 = 0,8298.

Auf 45 g des Alkohols wurden 45 g Kaliumbichromat, 64 g konzentrierte Schwefelsäure und 384 g Wasser genommen. Der Alkohol wurde zu dem Oxydationsgemisch allmählich in geringen Mengen unter fortwährendem Umschütteln zugegeben. Die Oxydation begann sofort, und die Temperatur der Flüssigkeit stieg allmählich auf 60°. Nach dem Eingießen der ganzen Menge Alkohol wurde die Flüssigkeit 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Keton wurde mit Wasserdampf abdestilliert, aus dem Destillat mit Kaliumcarbonat abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wurde der Äther abdestilliert, und der Rückstand gab bei der Destillation 32 g reines Keton — eine unter 760 mm Druck bei 134°—135° siedende bewegliche Flüssigkeit von stark campherähnlichem Geruch und dem spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,8240 und  $d$  20/0 = 0,8065.

I. 0,0775 g gaben 0,2130 g CO<sub>2</sub> und 0,0871 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,0803 g gaben 0,2200 g CO<sub>2</sub> und 0,0899 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O:		I.	II.
C	75,00	74,95	74,72 %
H	12,50	12,49	12,44 „

Ungeachtet verschiedener Versuche war es nicht gelungen, ein Hydrazon oder Semicarbazon dieses Ketons zu erhalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton. Da uns Vorversuche gezeigt hatten, daß das Keton mit Phosphorpentachlorid sogar beim Erhitzen während vieler Stunden auf dem Sandbade sehr schwer reagiert, wurde die Reaktion in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen. Jedes

Rohr wurde mit 13 g Keton und 32 g Phosphorpentachlorid — statt der berechneten 21 g — beschickt; die Röhren wurden während 60 Stunden auf 140° erhitzt. Alle 10 Stunden wurden die Röhren geöffnet und der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff herausgelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Röhreninhalt in Eiswasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene schwere Öl abgeschieden, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 18 mm Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. 50°—75° . . . . . 21 g
2. 75°—140° . . . . . 22 g

Das Chlorid von mehreren Operationen, im ganzen 45 g vom Siedep. 79°—110°, wurde während 80 Stunden mit einer 10 prozent. Kaliumcarbonatlösung gekocht, das Produkt darauf abdestilliert, getrocknet und unter 28 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

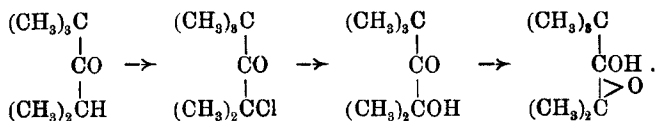
1. 53°—71° . . . . . 3,5 g
2. 71°—81° . . . . . 11 g
3. 81°—90° . . . . . 7 g
4. 90°—94° . . . . . 4 g
5. Rückstand . . . . . 3 g

Die drei höheren Fraktionen schieden in einem Kältemischung (Schnee mit Kochsalz) Krystalle aus, im ganzen gegen 1,5 g. Nach dem Reinigen durch Sublimation schmolzen die Krystalle bei 50° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,1810 g gaben 0,4430 g CO<sub>2</sub> und 0,1820 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1955 g gaben 0,4770 g CO<sub>2</sub> und 0,1950 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :		I.	II.
C	66,66	66,79	66,55 %
H	11,11	11,16	11,07 „

Nach der Zusammensetzung, dem Schmelzpunkte, dem Äußeren und dem eigentümlichen campherartigen Geruch sind die erhaltenen Krystalle identisch mit dem Oxocetenol von Butlerow. Seine Bildung aus dem Keton kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentamethylaceton entsteht also das Chlorketon.

Aber außer in dieser Richtung geht die Reaktion auch in der für Ketone normalen Richtung vor sich. Aus den höheren Fraktionen, welche bei der Destillation des Produktes von Phosphorpentachlorid mit dem Keton erhalten wurden, konnte man mehrere Gramm einer Substanz vom Siedep.  $122^{\circ}$ – $125^{\circ}$  bei 19 mm Druck ausscheiden, deren Chlorbestimmung folgende Zahlen für ein Dichlorid gab.

I.	0,3770 g gaben 0,5900 g AgCl.		
II.	0,4020 g gaben 0,6300 g AgCl.		
	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_8H_{16}Cl_2$ :	I.	II.
Cl	38,79	38,57	38,76 %.

Auf Grund der erhaltenen Resultate kann man schließen, daß die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Pentamethylaceton in zwei Richtungen, mit vorherrschender Bildung von einem Chlorketon, verläuft.

### Phosphorpentabromid und Aceton.

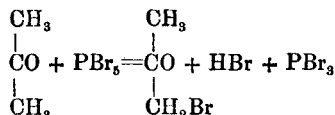
(Bearbeitet von B. Issatschenko.)

Bei der unmittelbaren Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Aceton tritt eine derartige Verharzung ein, daß es unmöglich ist, reine Produkte auszuschleiden, weshalb die Reaktion in folgender Weise vorgenommen wurde. In einen Ballon, der 185 g Phosphorpentabromid und 75 g Petroleumäther enthielt und in einer Kältemischung stand, wurden tropfenweise 25 g Aceton zugegeben. Nach Verlauf von 12 Stunden, als die ganze Menge Phosphorpentabromid in Lösung gegangen war, wurde der Petroleumäther mittels einer Luftpumpe verdunstet, wobei aus der Flüssigkeit fortwährend Bromwasserstoff entwich und zuletzt am Boden des Ballons sich eine gewisse Menge Krystalle ausschieden, welche sich bei der näheren Untersuchung als Phosphoroxymbromid erwiesen. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde zum vollständigen Verjagen des Bromwasserstoffs auf  $40^{\circ}$  erwärmt und bei der Destillation unter vermindertem Druck in zwei Fraktionen — bis  $60^{\circ}$  und über  $60^{\circ}$  — geteilt. Die niedrigere

Fraktion wurde noch einmal destilliert, wobei eine Substanz erhalten wurde, welche scharfen Geruch hatte, an der Luft stark rauchte und bei der Analyse auf Brom keine definitiven Resultate gab; diese Fraktion wurde mit Wasser bei Siedehitze in Gegenwart von frisch gefälltem Baryumcarbonat bearbeitet. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hatte und der scharfe Geruch verschwunden war, wurde das Gemisch mit Äther extrahiert und nach dem Abdestillieren des Äthers eine Flüssigkeit erhalten, welche unter gewöhnlichem Druck bei  $147^{\circ}$  — dem Siedepunkt des Acetylcarbinols — siedete. Darauf wurde aus demselben das entsprechende Osazon dargestellt, welches bei  $145^{\circ}$  schmolz und bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

0,1255 g gaben 24,3 ccm N bei $19^{\circ}$ und 758 mm.	
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4$ :	Gefunden:
N 22,22	22,09%.

Die Bildung des Acetylcarbinols spricht dafür, daß das erste Reaktionsprodukt aus Bromaceton bestand, welches sich durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Aceton nach der Gleichung:



gebildet hatte. Dasselbe wird auch durch die Resultate der Untersuchung der über  $60^{\circ}$  siedenden Fraktion bestätigt, welche hauptsächlich Phosphortribromid enthielt. Die Bildung einer gewissen Menge Phosphoroxybromid spricht dafür, daß dabei auch eine teilweise Substitution des Carbonylsauerstoffs durch Brom stattfindet; das entsprechende Bromid abzuscheiden, ist uns aber nicht gelungen.<sup>1)</sup>

### Einwirkung von Phosphorpentabromid und von Brom auf Methyläthylketon.

(Bearbeitet von B. Issatschenko.)

Phosphorpentabromid und Methyläthylketon. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen wie beim Aceton

<sup>1)</sup> Vgl. Linnemann, Ann. Chem. 138, 125.

vorgenommen. Zu 149 g Phosphorpentabromid und 100 ccm Petroleumäther wurden tropfenweise 25 g Methyläthylketon zugegeben. Nach dem Verdunsten des Petroleumäthers durch Evakuieren wurde der Rückstand mit Schnee zersetzt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. In der bei  $35^{\circ}$ – $38^{\circ}$  unter einem Druck von 12 mm siedenden Fraktion wurde der Bromgehalt bestimmt.

0,1480 g gaben 0,1835 g AgBr.

Berechnet für  $C_4H_7BrO$ :

Br 52,97

Gefunden:

52,75%

Spez. Gew.  $d_{20/20} = 1,4380$ .

Die Substanz hat einen ätzenden Geruch und reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Die Ausbeute beträgt gegen 60%.

Durch Kochen mit Wasser und frisch gefälltem Baryumcarbonat wurde das Bromketon in den entsprechenden Ketonalkohol übergeführt, welcher unter gewöhnlichem Druck bei  $140^{\circ}$ – $142^{\circ}$  siedete und nach seiner Siedetemperatur dem Methylacetylcarbinol von Pechmann<sup>1)</sup>, Wladesko<sup>2)</sup> und Kling<sup>3)</sup> entsprach. Die Verbrennung des Ketonalkohols ergab:

0,1085 g gaben 0,2998 g  $CO_2$  und 0,0874 g  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_4H_8O_2$ :

C 54,54

H 9,09

Gefunden:

55,10%

8,99 „

Spez. Gew.  $d_{20/20} = 1,0062$ .

Molekularrefraktion. MR. = 22,27.

Die Substanz reduziert energisch in der Kälte Fehlingsche Lösung, gibt mit Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmp.  $242^{\circ}$ , das dem Osazon des Diacetyls von Pechmann<sup>4)</sup> entspricht. Nach allen ihren Eigenschaften ist die erhaltene Substanz Methylacetylcarbinol und folglich enthält das ursprüngliche Bromketon das Brom in der Methylengruppe in  $\alpha$ -Stellung und bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das Methyläthylketon nach der Gleichung:

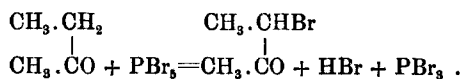
<sup>1)</sup> Ber. 23, 242 (1890).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. (3) 6, 810 (1891).

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. (8) 5, 548 (1905).

<sup>4)</sup> Ber. 28, 2423 (1895).





Einwirkung von Brom auf Methyläthylketon. Bei der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf Methyläthylketon findet eine bedeutende Verharzung statt und die Ausbeute des Bromketons ist äußerst gering. Eine bessere Ausbeute erhält man beim Bromieren in Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat. Da die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht geht, wurde zu einem auf 50° erwärmten Gemisch von 50 g Methyläthylketon, 100 ccm Wasser und 35 g Calciumcarbonat tropfenweise 1 Gramm-Mol. Brom zugegeben. Nach dem Zugießen einer geringen Menge Brom muß man den Beginn der Reaktion abwarten und erst dann mit dem Zufügen des Broms fortfahren; außerdem ist sorgfältiges Umschütteln der Flüssigkeit erforderlich. Nach Eingießen der erforderlichen Menge Brom ist das Ende der Reaktion an der vollständigen Entfärbung des Kolbeninhaltes zu erkennen. Das gebildete Bromketon scheidet sich als ein schwach gelb gefärbtes Öl aus; dasselbe wurde von der übrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter 12 mm Druck destilliert. In der bei 35°—38° übergegangenen Fraktion wurde der Bromgehalt bestimmt.

0,1528 g gaben 0,1896 g AgBr.

Berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>BrO:

Br 52,97

Gefunden:

52,79 %.

Die Ausbeute des Bromketons beträgt ungefähr 68%.

Beim Verseifen mit Wasser und Baryumcarbonat wurde aus dem Bromketon Methylacetylcarbinol erhalten, das bei 142° siedete und ein bei 242° schmelzendes Osazon gab; das erhaltene Bromketon ist folglich identisch mit dem Bromketon, das nach dem Obigen sich bei der Einwirkung von Phosphor-pentabromid bildet. Bei der Behandlung mit Brom wird auf diese Weise ebenfalls das in α-Stellung zum Carbonyl in der Methylengruppe befindliche Wasserstoffatom durch Brom substituiert. Wenn man unter denselben Bedingungen auf das Keton mit 2 Mol. Brom reagiert, so erhält man das Dibromketon. Der Unterschied ist nur der, daß man nach dem Zugabe des ersten Mol. Brom das Gemisch auf 65° erwärmen

658 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

muß, da bei 50° die Reaktion nicht weitergeht. Das Produkt wurde unter 10 mm Druck destilliert und gab dabei drei Fraktionen. Die erste bis 80° siedende Fraktion (7 g) enthielt etwas Monobromid, die zweite bei 80°—83° siedende Fraktion betrug 39 g und bestand aus reinem Dibromid, und die dritte siedete bei 83°—115° und betrug 30 g. In der zweiten Fraktion wurde der Bromgehalt bestimmt.

0,1794 g gaben 0,2930 g AgBr.	
Berechnet für $C_4H_8Br_2O$ :	Gefunden:
Br 69,54	69,50 %.

Spez. Gew.  $d$  20/20 = 1,9759.

Unter Atmosphärendruck siedete das Dibromid bei 194° bis 195°. Beim Kochen mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, wird Diacetyl gebildet; 15 g Dibromid gaben 3,5 g Diacetyl, das bei 88° siedete und das von Pechmann beschriebene Dioxim sowie Osazon gab.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Methyläthylketon bildet sich folglich das unsymmetrische  $\alpha$ -Dibrommethyläthylketon, d. h. beide Bromatome substituieren die in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl in der Methylengruppe befindlichen Wasserstoffatome.

Die dritte Fraktion wurde ihrerseits durch Destillation unter 12 mm Druck in drei Fraktionen geteilt: 1. 83°—95°, 13 g; 2. 95°—105°, 12 g; 3. 105°—115°, 3 g. Der Bromgehalt der drei Fraktionen war folgender:

1. Fraktion. 0,2776 g gaben 0,4686 g AgBr.
2. Fraktion. 0,2180 g gaben 0,3964 g AgBr.
3. Fraktion. 0,4108 g gaben 0,7538 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_4H_7Br_2O$ :	1.	2.	3.
Br 77,90	72,00	77,38	78,08 %.

Unter den angegebenen Bedingungen bildet sich folglich bei obiger Einwirkung außer dem unsymmetrischen  $\alpha$ -Dibromketon auch ein Tribromketon.

---

### Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid und von Brom auf Methylisopropylketon.

(Bearbeitet von A. Wanscheidt.)

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Methylisopropylketon. Zu einem Mol. Phosphorpentabromid wurde

unter Abkühlung mit Eiswasser allmählich eine Lösung von einem Mol. des Ketons in Petroleumäther zugegeben. Beim Zugießen der ersten Teile der Ketonlösung färbt sich die Flüssigkeit orange, wird aber bald farblos, und das Phosphorbromid geht allmählich in Lösung. Nachdem der größte Teil des letzteren sich gelöst hatte und die Flüssigkeit nicht mehr gekühlt war, begann sich Bromwasserstoff zu entwickeln; als dies nicht mehr der Fall war, wurde die Flüssigkeit mit Eiswasser zersetzt, das gebildete Bromketon mit Wasserdampf abdestilliert, das übergegangene schwere Öl, das einen ätzenden Geruch hatte, abgeschieden, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 22 mm Druck destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen erhalten: 1. 50°—70° und 2. 98°—100°. Die erste Fraktion ging bei einer zweiten Destillation unter 22 mm Druck beinahe vollständig bei 49° über und bestand aus Monobrommethylisopropylketon.

0,2257 g gaben 0,2919 g AgBr.

Berechnet für  $C_8H_9BrO$ :

Br 48,78

Gefunden:

48,58 %.

Spez. Gew.  $d_{20/4} = 1,3377$ .

Bei 760 mm Druck siedet das Bromketon bei 139°; mit Fehling'scher Lösung gibt es in der Kälte eine schwache Reaktion.

Die zweite Fraktion bestand aus Dibrommethylisopropylketon.

0,1730 g gaben 0,2662 g AgBr.

Berechnet für  $C_8H_7Br_2O$ :

Br 65,56

Gefunden:

65,33 %.

Spez. Gew.  $d_{20} = 1,830$ .

Das Dibromketon ist eine farblose schwere Flüssigkeit, bräunt sich rasch beim Stehen, siedet unter 18 mm Druck bei 99°, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt wieder bei + 10°. Mit Fehling'scher Lösung reagiert es momentan, gibt aber mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid keine krystallinischen Produkte.

Wenn man auf das Dibromketon nochmals ein Mol. Phosphorpentabromid einwirken läßt, so erhält man Tribrommethylisopropylketon; die Reaktion geht aber in diesem Falle weniger energisch vor sich und man ist gezwungen, das Gemisch im Wasserbade zu erhitzen, solange noch eine Ausscheidung von Bromwasserstoff stattfindet. Darauf wird das

## 660 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

Produkt in Wasser gegossen, und es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden auf einer Tonplatte abgepreßt und nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther in Form von farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 52° erhalten.

0,2370 g gaben 0,4110 g AgBr.

Berechnet für  $C_5H_7Br_3O$ :

Br 74,20

Gefunden:

73,85 %.

Spez. Gew.  $d_{52/21} = 2,051$ ;  $d_{21/21} = 2,268$ .

Das Tribromketon siedet unter 6 mm Druck bei 110° bis 115°, ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Petroleumäther und Benzol, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird von Salpetersäure sogar beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und von Kaliumpermanganatlösung bei 100° nicht oxydiert, reagiert nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Einwirkung von Brom auf Methylisopropylketon. Das oben erwähnte Bromketon wird auch durch Einwirkung von Brom auf Methylisopropylketon erhalten. Die Arbeitsmethode ist in diesem Falle einfacher und die Ausbeute besser als beim Phosphorpentabromid, weshalb diese Darstellungsweise der eben beschriebenen auch vorzuziehen ist.

Zur Gewinnung des Monobromketons verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: In einen mit Eiswasser gekühlten Destillierkolben bringt man 30 g Keton und bringt allmählich tropfenweise 60 g Brom hinzu. Die Farbe des Broms verschwindet momentan, Bromwasserstoffentwicklung tritt nur gegen Ende der Reaktion auf. Zur vollständigen Ausscheidung des Bromwasserstoffes wurde nach Beendigung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur durch die Flüssigkeit ein Strom Kohlensäure geleitet, darauf der Kolben mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt und das Bromketon abdestilliert. Beinahe alles ging unter 22 mm Druck bei 49° über. Die Ausbeute betrug 55 g, entsprechend 95%. Das auf diese Weise dargestellte Bromketon ist vollkommen rein und mit dem aus Methylisopropylketon und Phosphorpentabromid erhaltenen identisch.

Das Dibromketon wird am besten durch Einwirkung von Brom auf das Monobromid erhalten. Die Versuchsbedingungen

sind dieselben. Die Ausbeute des reinen Produktes aus 28 g Bromketon betrug 35 g oder 89%. Nach der Siedetemperatur — 99° bei 18 mm Druck — und dem bei + 10° liegenden Schmelzpunkt ist das Produkt mit dem oben beschriebenen Dibromketon identisch.

Das Tribromketon kann man bequem auf folgende Weise erhalten. In einen Rundkolben, der mit einem Kühler verbunden und mit einem Tropftrichter und einem bis zum Boden reichenden Glasrohr versehen war, wurden 70 g Methylisopropylketon gebracht und unter Abkühlen mit Eiswasser tropfenweise 400 g (3 Mol.) Brom zugegeben. Während des Zugießens des Broms wurde durch die Flüssigkeit ein Strom Kohlensäure geleitet, um den sich bildenden Bromwasserstoff zu entfernen. Nachdem zwei Drittel der erforderlichen Menge Brom zugesetzt waren, wurde statt des Eiswassers warmes Wasser angewandt, und gegen Ende der Reaktion mußte man den Kolben auf dem Wasserbade erwärmen. Nachdem alles Brom in den Kolben gebracht war, wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, darauf in eine Krystallisierschale gegossen und 12 Stunden lang stehen gelassen. Die erstarrte Masse wurde zerkleinert und zur Abscheidung der Beimengungen in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure bearbeitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung auf einem Saugtrichter abgesaugt, das Bromketon mit Wasser gewaschen und mit Fließpapier getrocknet. Auf diese Weise gelingt es, vollkommen reines, weißes Tribromketon vom Schmp. 52° zu erhalten. Die Ausbeute betrug 220 g oder 80% der theoretischen Ausbeute.

Wenn man die Bearbeitung des Rohproduktes mit Salpetersäure unterläßt und sich auf das Absaugen der flüssigen Bromierungsprodukte beschränkt, erhält man bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Produkt von höherem Siedepunkte, als für das Tribromketon erforderlich ist. Bei der zweiten Destillation unter 27 mm Druck siedete das Produkt bei 157° und erwies sich als das entsprechende Tetrabromketon.

0,2110 g gaben 0,3951 g AgBr.

Berechnet für  $C_6H_8Br_4O$ :

Be 79,60

Gefunden:

79,70%.

Das Tetrabrommethylisopropylketon ist eine schwere Flüssigkeit ohne einen ätzenden Geruch und hat das spez. Gewicht  $d_{21/21} = 2,446$ .

Ermittelung der Konstitution der Bromketone. Das Monobromketon wurde in den entsprechenden Ketonalkohol nach der Methode von Kling<sup>1)</sup> übergeführt. Das mit dem gleichen Volum Methylalkohol verdünnte Bromketon wurde während 10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit einem Mol. Kaliumformiat auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde das ausgeschiedene Kaliumbromid abfiltriert und der Methylalkohol mit einem Dephlegmator abdestilliert. Der Rückstand siedete unter einem Druck von 18 mm bei  $50^{\circ}$  und unter Atmosphärendruck bei  $141^{\circ}$ — $142^{\circ}$ .

0,1770 g gaben 0,3801 g  $\text{CO}_2$  und 0,1598 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	58,77	58,55 %
H	9,89	10,12 „

Spez. Gew.  $d_{21/21} = 0,9638$ ;  $d_{21/4} = 0,9632$ .

Molekularrefraktion. MR. = 26,53.

Der Ketonalkohol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf seine alkoholische Lösung wird das entsprechende Oxim gebildet, das man beim Umkrystallisieren aus Ligroin in kleinen, in Wasser leicht löslichen Blättchen mit dem Schmp.  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$  erhält.

0,1295 g gaben 13,8 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 756,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ :		Gefunden:
N	11,95	12,20 %

Bei der Bearbeitung mit 1 Mol. Phenylhydrazin erhält man ein unbeständiges Hydrazon, das sich beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther in farblosen Krystallen ausscheidet, bei  $83^{\circ}$ — $85^{\circ}$  schmilzt und sich sehr rasch zu einem braunen Öl zersetzt.

Das Semicarbazon kann man leicht durch Zusammengeben der wäßrigen Lösungen von Semicarbazid und dem Ketonalkohol erhalten, besser ist es aber, dasselbe aus dem Bromketon darzustellen. 5 g Bromketon werden mit einer Lösung von 3 g Semicarbazidchlorhydrat und 3 g Kaliumhydroxyd

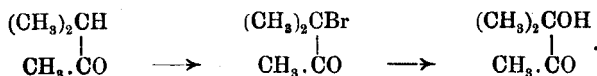
<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (8) 5, 471 (1905).

geschüttelt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich, der scharfe Geruch des Bromketons verschwindet und das Öl erstarrt. Nach Abpressen auf einer Tonplatte wurde das Semicarbazon zweimal aus Alkohol umkristallisiert und in weißen glänzenden Blättchen vom Schmp. 165° erhalten; die Ausbeute betrug 3 g. Das Semicarbazon ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin, wenig löslich in Benzol.

0,1411 g gaben 32,6 cem N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
N	26,41	26,34 %.

Nach den erhaltenen Resultaten — der Siedetemperatur und dem Schmelzpunkt des Semicarbazons — muß man annehmen, daß der erhaltene Ketonalkohol nichts anderes als Dimethylacetylcarbinol ist, das nach anderen Methoden schon früher von Schmidt<sup>1)</sup> und Diels<sup>2)</sup> dargestellt worden ist, und daß das Monobromketon, das als Ausgangsprodukt diente, das Bromatom in tertiärer Stellung enthält:



Der Essigsäureester des Dimethylacetylcarbinols wurde durch Zufügen eines Tropfens Schwefelsäure zu einer Lösung des Ketonalkohols in Essigsäureanhydrid erhalten. Dabei ist eine bedeutende Erwärmung des Gemisches zu bemerken. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch in Wasser gegossen, die Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisiert, die Lösung mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand siedete unter 15 mm Druck bei 65°. Nach einer zweiten Destillation unter 760 mm Druck wurde der Ester als eine bei 170°—171° siedende Flüssigkeit mit schwachem Terpentinölgeruch erhalten.

0,1250 g gaben 0,2675 g CO<sub>2</sub> und 0,0956 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	58,25	58,37 %
H	8,40	8,65 „

<sup>1)</sup> Ber. 35, 3722 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. 44, 403 (1911).

Der Ester reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumacetat unter Bildung eines bei  $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$  schmelzenden Oxims.

0,1212 g gaben 9,4 ccm N bei  $19^{\circ}$  und 756,5 mm.

Berechnet für  $C_7H_{13}NO_3$ :

N 8,79

Gefunden:

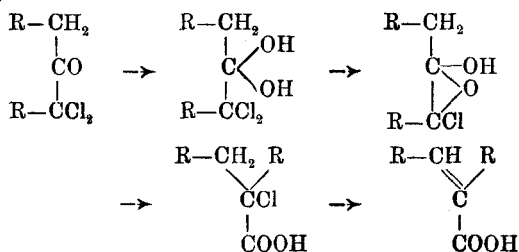
8,95 %.

Das Oxim ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Ligroin, aus denen es gut krystallisiert.

Die Konstitution des Dibromketons kann man auch nach der Konstitution des Monobromketons erschließen. Wenn das Monobromketon ein tertiäres Bromatom enthält, muß das Dibromketon, da in den Ketonen durch Brom immer das Wasserstoffatom in der  $\alpha$ -Stellung substituiert wird, eine symmetrische Struktur haben:



Zur Charakteristik des Dibromketons wurde sein Verhalten zu einer alkoholischen Kalilösung untersucht. Wie seinerzeit Al. Faworsky<sup>1)</sup> gezeigt hat, geben unsymmetrisch bisubstituierte  $\alpha$ -Dichlorketone mit Kaliumcarbonatlösung Säuren der Acrylreihe nach dem Schema:



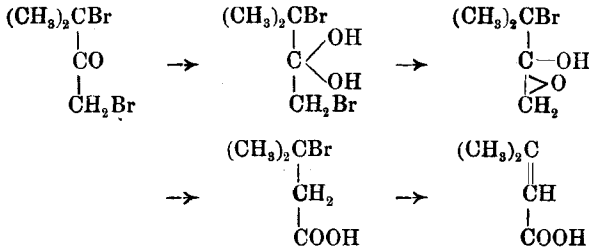
Aus Dichloraceton erhält man Akrylsäure, aus substituierten Acetonen substituierte Akrylsäuren; in letzterem Falle findet außerdem auch eine Änderung der Verkettung der Kohlenstoffatome statt. Unlängst wurde von W. Ssemenow<sup>2)</sup> gezeigt, daß symmetrisch bisubstituierte  $\alpha$ -Dibromketone mit Natriumcarbonat ebenfalls Akrylsäuren bilden und folglich eine Reaktion nach demselben Schema geben. Den Verlauf der Umwandlung von symmetrischem Dibrommethylisopropylketon durch

<sup>1)</sup> Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 26, 590 (1894).

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 43, 693 (1911).



Einwirkung von alkoholischer Kalilösung kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Als Endprodukt müssen wir folglich  $\beta$ -Dimethylakrylsäure erhalten.

Zu 35 g Dibromketon wurde unter Abkühlung und Umschütteln eine Lösung von 26 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm wasserfreiem Alkohol, d. h. 3 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Keton, zugefügt. Der Geruch des Bromketons verschwand sogleich und die Flüssigkeit färbte sich orange. Das ausgeschiedene Kaliumbromid wurde abfiltriert, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden bei der Destillation unter 170 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1. Bis 25,2°.
2. 103°—105°.
3. 147°—150°.

Die zweite und dritte Fraktion betragen zusammen etwa 10 g. Die dritte Fraktion erstarrte zu Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroleumäther alle Eigenschaften der  $\beta$ -Dimethylakrylsäure zeigten: sie schmolzen bei 69,5°—70°, krystallisierten aus Wasser in Form von langen Prismen und sublimierten bei 100°.

0,1574 g gaben 0,3455 g  $\text{CO}_2$  und 0,0439 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ :

C 60,00  
H 8,08

Gefunden:

59,87 %  
8,21 „ .

Das durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat bereitete Silbersalz krystallisierte aus heißer wäßriger Lösung in feinen Krystallen, die unter dem Mikroskop als Prismen erschienen.

666 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

0,1812 g gaben 0,0683 g Ag.

Berechnet für  $C_5H_7AgO_2$ :

Ag 52,13

Gefunden:

52,07 %.

Die zweite Fraktion siedete unter gewöhnlichem Druck bei  $151^\circ$  und bestand aus dem Äthylester der  $\beta$ -Dimethylakrylsäure.

0,1848 g gaben 0,4433 g  $CO_2$  und 0,1581 g  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_7H_{12}O_2$ :

C 65,57

H 9,46

Gefunden:

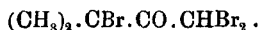
65,44 %

9,57 „

Spez. Gew.  $d_{21/21} = 0,9217$ .

Nach den Angaben von M. Weinig<sup>1)</sup> verseift sich der Ester sehr schwer; mit wäßrigem Alkali reagiert derselbe fast gar nicht, mit alkoholischem Alkali bei langem Erhitzen.

Die Konstitution des Tribrommethylisopropylketons wird durch die Konstitution des Monobromketons und des Dibromketons bestimmt:



Zu seiner Charakteristik wurde die Einwirkung einer wäßrigen Kalilösung näher untersucht. Die Reaktion verläuft leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, trotzdem gelang es nicht, die Säure als solche auszuschneiden, denn von Äther wird sie nicht extrahiert und bei der Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure erhält man im Destillat ihre Zersetzungsprodukte — einen Aldehyd, welcher bei der näheren Untersuchung sich als  $\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd erwies. Schließlich wurde die Säure in Form ihres Isobutylesters ausgeschieden und als  $\beta$ -Dimethylglycerinsäure erkannt.

Zu 180 g des geschmolzenen Tribromketons wurde unter fortwährendem Umschütteln allmählich eine Lösung von 160 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich merklich; nach dem Zugießen der ganzen Menge der Alkalilösung verschwand der Geruch des Bromketons und es trat der süßliche Geruch des Bromoforms auf. In Wirklichkeit bildet sich aber nur höchst wenig Bromoform, denn es gelang dasselbe nur in einer Menge auszuschneiden, welche kaum zur Isolierung genügte. Seine Bildung läßt sich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 200, 254 (1894).

wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von Tetrabromketon erklären, das, wie oben gezeigt wurde, bei der Darstellung des Tribromketons als Nebenprodukt entsteht. Die erhaltene Salzlösung wurde durch Abdampfen bis zur Sirupkonsistenz konzentriert, wobei sich beinahe alles gebildete Kaliumbromid krystallinisch ausschied (berechnet 200 g). Die von demselben getrennte dicke, gelbliche Lösung wurde mit 100 g Isobutylalkohol gemischt und darauf, unter starkem Umschütteln und Abkühlung, 70 g konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Nach einem achtstündigen Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde das gebildete Kaliumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter gewöhnlichem Druck destilliert; dabei wurden zwei Fraktionen erhalten: die Fraktion 105°—106°, welche Isobutylalkohol enthielt, und die Fraktion 227°—231°, welche 30 g betrug und aus einem dicken Öl mit einem Gewürzgeruch bestand. Diese zweite Fraktion siedete nach zweimaliger Destillation bei 121° unter 11 mm Druck.

0,1932 g gaben 0,4025 g CO<sub>2</sub> und 0,1660 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	56,75	56,80 %
H	9,56	9,81 „

Spez. Gew.  $d_{21/21} = 1,0774$ ;  $d_{21/4} = 1,0752$ .

Der erhaltene Ester ist eine Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins, hat einen eigentümlichen würzigen, ätherischen Geruch und siedet bei Atmosphärendruck unter Zersetzung bei 231°.

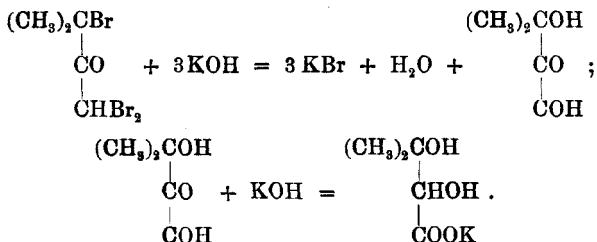
Die Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen nach der Methode von Tschugajew und Zerewitinow<sup>1)</sup> gibt Zahlen, welche zwei Hydroxylen entsprechen:

0,1573 g (= s) gaben 33 cem CH <sub>4</sub> (= v) bei 0° und 760 mm.	
Berechnet für (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COH.CHOH.COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> :	Gefunden:
17,86 %	0,0764 . v/s = 16,03 % .

Der erhaltene Ester ist folglich der einer Dioxysäure, welche nur  $\beta$ -Dimethylglycerinsäure sein kann und deren Bildung

<sup>1)</sup> Ber. 40, 2928 (1907).

aus dem Tribrommethylisopropylketon durch folgendes Schema dargestellt werden kann:



Bei der Verseifung des Esters mit Baryumhydroxyd erhält man das entsprechende Baryumsalz als eine glasige Masse. Das Silbersalz, welches aus dem Baryumsalz durch Fällen seiner wäßrigen Lösung mit Silbernitrat bereitet wurde, erwies sich höchst unbeständig und zersetzte sich schon im Exsiccator unter Abscheidung von metallischem Silber.

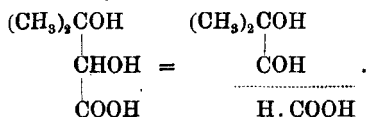
Wenn man die Lösung der Säure mit Schwefelsäure destilliert, erhält man ein Destillat mit einem bedeutenden Aldehydgehalt. Zur Oxydation des Aldehyds wurde das Destillat mit Silberoxyd bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches erwärmt. Die heiße Lösung wurde abfiltriert; beim langsamen Verdunsten schieden sich aus derselben kleine Blättchen von Silberoxyisobutyrat aus.

I. 0,2575 g gaben 0,1400 g Ag.

II. 0,2143 g gaben 0,1150 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_3$ :		I.	II.
Ag	53,73	54,00	53,67 %.

Die Zersetzung der  $\beta$ -Dimethylglycerinsäure geht also nach folgender Gleichung vor sich:



Bei den Versuchen,  $\beta$ -Dimethylglycerinsäure aus der wäßrigen Lösung ihres Baryumsalzes mittels Schwefelsäure auszuscheiden, wurde bei dem darauf folgenden Verdunsten der Lösung eine dicke, sirupartige Flüssigkeit erhalten; dieselbe zu krystallisieren, gelang nicht.

**Phosphorpentabromid und Pinakolin.**

(Bearbeitet von Frl. T. Welitzschkowsky.)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pinakolin war von Al. Faworsky<sup>1)</sup> untersucht worden. Die Reaktion besteht ausschließlich in der Substitution des Carbonylsauerstoffs durch Chlor und man erhält ein charakteristisches, krystallinisches Dichlorid. Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pinakolin verläuft die Reaktion in zwei Richtungen: einerseits wird, wie auch beim Phosphorpentachlorid, das Sauerstoffatom durch 2 Atome Brom, unter Bildung eines krystallinischen Dibromids, substituiert, zum größten Teil aber werden Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, unter Bildung von mono- und dibromsubstituierten Pinakolinen.

Auf 150 g Pinakolin wurden 655 g Phosphorpentabromid (etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol.) genommen. Das Keton wurde tropfenweise zu dem Phosphorpentabromid zugegossen, das sich in einer mit Rückflußkühler versehenen und sorgfältig mit Schneewasser gekühlten Retorte befand. Nachdem die ganze Menge Phosphorpentabromid in Reaktion getreten war, wurden die flüssigen Produkte mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. In der Vorlage wurde ein Gemenge von Flüssigkeit und Krystallen erhalten — von ersterer 228 g und 23 g Krystalle. Aus dem flüssigen Teil wurden beim Abkühlen mit Schnee und Kochsalz noch 8 g Krystalle erhalten, worauf das flüssig gebliebene Produkt unter einem Druck von 12 mm im siedenden Wasserbade fraktioniert wurde. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 42°—70° . . .	8 g	3. 77°—80° . . .	92 g
2. 70°—77° . . .	79 g	4. 80°—81° . . .	10 g

Der unter diesen Bedingungen erhaltene Rückstand betrug 10 g und bestand aus einer stark gefärbten Flüssigkeit, welche bald zu Krystallen erstarrte. In der zweiten, mit Schnee und Kochsalz gekühlten Vorlage wurden 5 g einer Flüssigkeit kondensiert.

Die erste und besonders die zweite Fraktion schieden beim Abkühlen mit einem Kältegemisch noch gegen 10 g Kry-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 37, 393 (1880).

stalle aus, welche ebenfalls abfiltriert wurden. Die dritte Fraktion gab keine Krystalle. Der flüssige Teil der ersten zwei Fraktionen wurde noch zweimal fraktioniert, und die einzelnen Fraktionen nochmals gekühlt. Im ganzen wurden 15 g Krystalle erhalten und 121 g flüssiges Produkt, das bei einer neuen Destillation unter 10 mm Druck folgende Fraktionen gab:

1. 68°—70,5° . . . . . 23 g (wenig Krystalle)
2. 70,5°—73° . . . . . 90 g (keine Krystalle)
3. Rückstand . . . . . 8 g

Die zweite Fraktion wurde noch einmal unter 9 mm Druck destilliert.

1. 68°—70° . . . . . 10 g (Spuren von Krystallen)
2. 70°—72° . . . . . 30 g (keine Krystalle)
3. 72°—73° . . . . . 38 g (keine Krystalle).

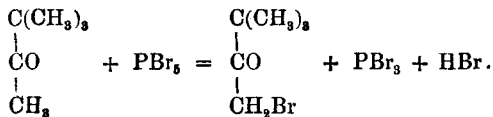
Die letzten zwei Fraktionen schieden auch beim Abkühlen keine Krystalle aus; ihre Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,2009 g gaben 0,2958 g CO<sub>2</sub> und 0,1186 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1473 g gaben 0,2171 g CO<sub>2</sub> und 0,0850 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0,2886 g gaben 0,3044 g AgBr.
- IV. 0,2667 g gaben 0,2802 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:				
	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BrO:	I.	II.	III.	IV.	
C	40,23	40,15	40,19	—	—	%
H	6,16	6,55	6,41	—	—	"
Br	44,67	—	—	44,87	44,69	"

Spez. Gew. *d* 20/0 = 1,3274; *d* 0/0 = 1,3508.

Das Produkt ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch, reduziert in der Kälte Fehlingsche Lösung und stellt augenscheinlich Monobrompinakolin vor, das sich nach folgender Gleichung bildet:



Die Konstitution des erhaltenen Bromketons läßt sich durch dessen Umwandlung in den entsprechenden Ketonalkohol und die Eigenschaften des letzteren beweisen. Zu diesem Zwecke wurden 30 g des Bromketons mit Wasser und überschüssigem, frisch gefälltem Baryumcarbonat unter Erwärmen

auf dem Wasserbade und fortwährendem sorgfältigen Umrühren behandelt. Nach Verlauf von 40 Stunden, nachdem alles Bromketon in Lösung gegangen und sein scharfer Geruch verschwunden war, wurde die wäßrige Lösung von dem überschüssigen Baryumcarbonat getrennt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 12 g Ketonalkohol erhalten, der unter 12 mm Druck bei  $52,5^{\circ}$  und unter gewöhnlichem Druck bei  $158^{\circ}$ — $160^{\circ}$  siedete. Beim Abkühlen mit Schneewasser erstarrte er und schmolz wieder bei  $+9,5^{\circ}$ ; Fehlingsche Lösung wird von ihm energisch in der Kälte reduziert. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,1517 g gaben 0,3449 g  $\text{CO}_2$  und 0,1437 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1192 g gaben 0,2708 g  $\text{CO}_2$  und 0,1108 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ :	I.	II.
C	62,06	62,00	61,96 %
H	10,34	10,52	10,32 „

Spez. Gew.  $d$  20/20 = 0,95295;  $d$  20/0 = 0,95164.

Molekularrefraktion. Ber. für den Ketonalkohol: MR. = 31,426; für den Oxydalkohol: MR. = 30,660. Gef.: MR. = 31,392.

Zur Charakteristik des Ketonalkohols kann man noch beifügen, daß derselbe, frisch destilliert, farblos ist, beim Aufbewahren aber hellgelb wird. Diese Färbung verschwindet, wenn man den Ketonalkohol erstarren und wieder auftauen läßt, und tritt beim Aufbewahren wieder auf.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin erhält man das entsprechende, bei  $89^{\circ}$ — $90^{\circ}$  schmelzende Oxim. Die Stickstoffbestimmung gab:

0,1473 g gaben 15,2 ccm N bei  $20,5^{\circ}$  und 762 mm.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2$ :	Gefunden:
N	10,68	10,66 %

Mit Phenylhydrazin erhält man das bei  $119^{\circ}$ — $120^{\circ}$  schmelzende Osazon. Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,2134 g gaben 36,1 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 761,4 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$ :	Gefunden:
N	19,04	19,14 %

Bei der Oxydation des Ketonalkohols mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung wurde  $\beta$ -Trimethyläthylidenmilch-

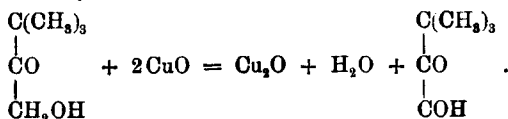
säure erhalten. Auf 2 g Ketonalkohol wurden 9 g Kupfersulfat und 5 g Kaliumhydroxyd genommen. Die Reaktion wurde unter Erwärmen auf 75°—90° geführt; zu der 10 procent. Kupfersulfatlösung, welche den Ketonalkohol enthielt, wurde tropfenweise die 10 procent. Kalilösung zugegossen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung von dem gebildeten Kupferoxydul abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurden 1,5 g der schwach gefärbten krystallinischen Säure erhalten. Aus einem Gemisch von Äther und Benzol krystallisiert die Säure in ziemlich großen, gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden, prismatischen Krystallen. Beim Aufbewahren sind die Krystalle unbeständig und werden bald trübe; sie schmolzen bei 81°—83°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Säure bei 86°—87°. C. Glücksmann<sup>1)</sup> gibt für die Säure den Schmp. 87°—88° an.

I. 0,1500 g gaben 0,3010 g CO<sub>2</sub> und 0,1272 g H<sub>2</sub>O.

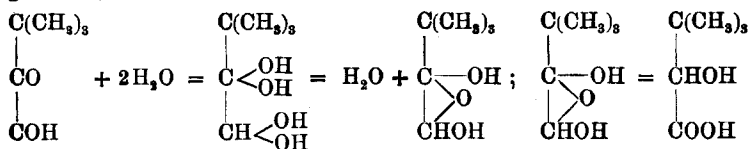
II. 0,1463 g gaben 0,2935 g CO<sub>2</sub> und 0,1234 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> :	I.	II.
C	54,54	54,85	54,65 %
H	9,09	9,42	9,37 „

Die Bildung der Oxysäure aus dem Ketonalkohol ist als Resultat der vorhergehenden Oxydation des Ketonalkohols zu dem Ketonaldehyd aufzufassen.



Die weitere Umwandlung des Ketonaldehyds geht nach dem von Al. Faworsky<sup>2)</sup> für Umwandlungen dieser Art gegebenen Schema vor sich:



<sup>1)</sup> Mon. Chem. 10, 779 (1889).

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27, 779 (1895).



Die Umwandlung ist durch die katalytische Wirkung des Alkalis bedingt und hat, wie aus dem Schema zu sehen ist, eine Umlagerung von einem Atom Wasserstoff zur Folge.

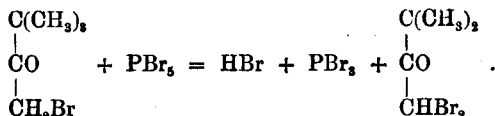
Wie oben erwähnt, wurden bei der ersten Destillation des Produktes der Reaktion von Phosphorpentabromid auf Pinakolin 10 g eines auf dem Wasserbade nicht destillierenden Rückstandes erhalten, der beim Abkühlen erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolzen die Krystalle bei 74,5°—75° und zeigten folgenden Bromgehalt.

I. 0,1306 g gaben 0,1898 g AgBr.

II. 0,1301 g gaben 0,1893 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{10}Br_2O$ :		I.	II.
Br	62,00	61,79	61,87 %.

Nach der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt stellen die Krystalle augenscheinlich das von Wittorf<sup>1)</sup> durch Anlagerung von unterbromiger Säure an Tertiärbutylacetylen erhaltene Dibrompinakolin vor. Im vorliegenden Falle ist dasselbe als das Produkt der weiteren Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Monobrompinakolin aufzufassen:



Das krystallinische Produkt, das beim Ausfrieren der Fraktionen von Monobrompinakolin in Menge von gegen 45 g erhalten war, schmolz nach einem zweimaligen Umkrystallisieren aus Äther bei 191°—191,5° und erwies sich durch die Analyse als 2-Dibrom-3-dimethylbutan,  $CH_3.CBr_2.C(CH_3)_3$ .

0,2273 g gaben 0,3493 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$ :		Gefunden:	
Br	65,55	65,37	%

Durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf dieses Dibromid wird Tertiärbutylacetylen gebildet.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 100 (1900).

## Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Äthylisopropylketon.

(Bearbeitet von Dem. Szyborsky.)

Als Ausgangsmaterial diente Äthylisopropylcarbinol, das nach Grignard aus Isobuttersäurealdehyd und Magnesiumbromäthyl dargestellt war und bei 125°—127° siedete. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde er in das entsprechende Keton übergeführt, das bei 113°—115° siedete. Zur Reaktion wurden 20 g Keton und 86 g Phosphorpentabromid genommen. Das Keton wurde tropfenweise zu dem in einem mit Eis gekühlten Kolben befindlichen Phosphorpentabromid unter stetigem Umschütteln zugegeben. Nachdem die ganze Menge Phosphorpentabromid sich gelöst hatte, wurde die Reaktion unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Ausscheidung des gebildeten Bromwasserstoffs zu Ende geführt. Das Produkt wurde mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Die erhaltenen 27 g gaben nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und mehrmaliger Destillation unter 13 mm Druck folgende Fraktionen:

1. Bis 50° . . . . .	1 g	3. 53°—80° . . . . .	1,5 g
2. 50°—53° . . . . .	11 g	4. 80°—81° . . . . .	5 g

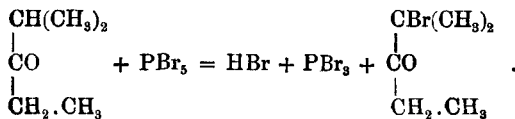
Die Fraktion 50°—53° reduzierte nicht Fehlingsche Lösung in der Kälte und hatte folgenden Bromgehalt:

- I. 0,1919 g gaben 0,3100 g AgBr.  
 II. 0,2015 g gaben 0,3216 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BrO:		I.	II.
Br	44,64	44,69	44,55 %.

Spez. Gew.  $d_{20/4} = 1,2847$ ;  $d_{0/4} = 1,3098$ .

Nach dem Bromgehalt ist das Produkt Monobromäthylisopropylketon; seine Konstitution wird durch die Unfähigkeit, Fehlingsche Lösung in der Kälte zu reduzieren, bestimmt, was die tertiäre Stellung des Bromatoms beweist:



Die Fraktion 80°—81° hatte folgenden Bromgehalt:

- I. 0,1789 g gaben 0,3748 g AgBr.  
 II. 0,1969 g gaben 0,4012 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> O:		I.	II.
Br	61,97	61,78	61,63 %.

Folglich besteht diese Fraktion aus Dibromketon, dessen Konstitution durch die Konstitution des Monobromketons bestimmt wird, denn nach allem, was in dieser Frage festgestellt ist, wird in den Ketonen durch Brom immer das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Wasserstoffatom substituiert, und daher muß die Konstitution des Dibromketons eine symmetrische sein:



Das Monobromketon wurde durch Erhitzen mit Wasser und frisch gefälltem Baryumcarbonat in den entsprechenden Ketonalkohol übergeführt, der unter 100 mm Druck bei 95° bis 97° siedete.

- I. 0,1286 g gaben 0,3020 g CO<sub>2</sub> und 0,1210 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1627 g gaben 0,3683 g CO<sub>2</sub> und 0,1569 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		I.	II.
C	62,00	61,91	61,73 %
H	10,43	10,57	10,71 „

Spez. Gew.  $d$  0/4 = 0,9548;  $d$  20/4 = 0,9446;  $d$  20/20 = 0,9405.  
 Molekularrefraktion. Ber.: MR. = 31,42. Gef.: MR. = 31,20.

Verschiedene Versuche, das dem Ketonalkohol entsprechende Osazon darzustellen, blieben erfolglos, was die tertiäre Stellung des Hydroxyls bestätigt.

### Phosphorpentabromid und Äthyltertiärbutylketon.

(Bearbeitet von P. Aschmarin.)

Als Ausgangsmaterial diente Äthyltertiärbutylcarbinol, nach Grignard durch Einwirkung von Magnesiumchlor-tertiärbutyl auf Propionaldehyd dargestellt. Die Ausbeute des Alkohols, nach dem Aldehyd berechnet, beträgt 30%. Der Alkohol ist eine Flüssigkeit von eigentümlichem, campherartigem Geruch, siedet bei 42°—44° unter 15 mm Druck und

676 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

bei 132°—135° unter Atmosphärendruck. Seine Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,2771 g gaben 0,7344 g CO<sub>2</sub> und 0,3442 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2607 g gaben 0,6901 g CO<sub>2</sub> und 0,3237 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O:	I.	II.
C	72,33	72,28	72,19 %
H	13,88	13,80	13,80 „ .

Spez. Gew.  $d_{0/4} = 0,84078$ ;  $d_{20/4} = 0,82462$ .

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde aus dem Alkohol der entsprechende Essigsäureester dargestellt. Der so erhaltene flüssige Ester siedete unter 770 mm Druck bei 157°—159°, hatte einen an Äpfel erinnernden Geruch und gab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0,2887 g gaben 0,7232 g CO<sub>2</sub> und 0,2978 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2384 g gaben 0,5974 g CO<sub>2</sub> und 0,2453 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	68,29	68,32	68,34 %
H	11,47	11,46	11,43 „ .

Das durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäuregemisch dargestellte Äthyltertiärbutylketon siedete bei 125°—126° unter 769 mm Druck und hatte folgende Zusammensetzung:

- I. 0,1145 g gaben 0,3085 g CO<sub>2</sub> und 0,1288 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1389 g gaben 0,3738 g CO<sub>2</sub> und 0,1559 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O:	I.	II.
C	73,63	73,47	73,40 %
H	12,36	12,49	12,46 „ .

Spez. Gew.  $d_{0/4} = 0,8303$ ;  $d_{20/4} = 0,8125$ .

Durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat wurde aus dem Keton das entsprechende in Wasser schwer lösliche Semicarbazon bereitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz dasselbe bei 144°.

- I. 0,1590 g gaben 34,1 ccm N bei 19° und 765 mm.  
 II. 0,1521 g gaben 32,6 ccm N bei 19° und 766 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O:	I.	II.
N	24,55	24,68	24,71 %.

Zur Reaktion mit Phosphorpentabromid wurden auf 20 g Keton 80 g (1 Mol. auf 1 Mol.) Phosphorpentabromid ge-

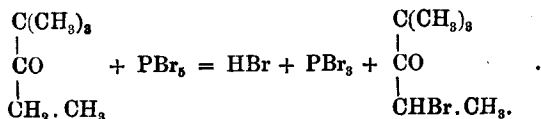
nommen. Das letztere wurde in einen mit Eiswasser gekühlten Kolben gebracht und mit einer Schicht Petroleumäther (Fraktion bis 40°) übergossen; das Keton wurde allmählich, tropfenweise zugegeben. Der Anfang der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß der zunächst orange gefärbte Petroleumäther sich entfärbt. Zum vollständigen Auflösen des Phosphorpentabromids waren gegen 5 Stunden erforderlich. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Petroleumäther mittels Luftpumpe verdunstet, der Rückstand zur Entfernung einer geringen Menge gebildeter harziger Produkte unter vermindertem Druck destilliert und danach zur Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Eis gemischt. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und aus dem Rückstand durch Fraktionieren im Vakuum das bei 67,5°—68,5° unter 11 mm Druck siedende reine Monobromketon erhalten; die niedrigeren Fraktionen enthielten unverändertes Keton, höhere Fraktionen waren nicht vorhanden. Die Ausbeute betrug 60%. Die Brombestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0,1156 g gaben 0,1122 g AgBr.
- II. 0,0727 g gaben 0,0704 g AgBr.
- III. 0,1897 g gaben 0,3010 g CO<sub>2</sub> und 0,1166 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0,1514 g gaben 0,2408 g CO<sub>2</sub> und 0,0939 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:			
	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> BrO:	I.	II.	III.	IV.
Br	41,40	41,26	41,20	—	— %
C	43,51	—	—	43,27	43,37 „
H	6,78	—	—	6,82	6,89 „.

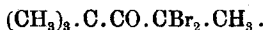
Spez. Gew.  $d_{0/4} = 1,2687$ ;  $d_{20/4} = 1,2456$ .

Die Reaktion mit Fehlingscher Lösung, welche von dem Bromketon energisch in der Kälte reduziert wird, bestimmt seine Konstitution als die eines  $\alpha$ -Bromketons:



Wenn man das erhaltene Monobromketon der weiteren Einwirkung mit Phosphorpentabromid unterwirft, so erhält man das entsprechende Dibromketon. Bei gewöhnlicher Tempe-

ratur geht die Reaktion sehr langsam vor sich, weshalb man dieselbe bei 60°—70° vernehmen muß. Außer der Temperatur sind die Versuchsbedingungen dieselben wie bei der Darstellung des Monobromketons. Das erhaltene Dibromketon siedete bei 77,5°—79° unter 10 mm Druck. In den niedriger siedenden Fraktionen wurde eine gewisse Menge unverändertes Monobromketon gefunden, höhere Fraktionen waren nicht vorhanden. Die Konstitution des Dibromketons entspricht der Formel:



- I. 0,0887 g gaben 0,1222 g AgBr.  
 II. 0,1017 g gaben 0,1400 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ :		I.	II.
Br	58,79	58,62	58,57 %.

Spez. Gew.  $d \ 0/4 = 1,5955$ ;  $d \ 20/4 = 1,5674$ .

Methyltrimethylacetylcarbinol. Zur Umwandlung in den entsprechenden Ketonalkohol wurde das Monobromketon zunächst in den dem Ketonalkohol entsprechenden Essigsäureester übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Monobromketons mit einem geringen Überschuß von Kaliumacetat in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert und die unter gewöhnlichem Druck bei 189°—191° siedende Fraktion analysiert.

0,3015 g gaben 0,6922 g  $\text{CO}_2$  und 0,2563 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O})\text{OCOCH}_3$ :		Gefunden:
C	62,74	62,62 %
H	9,37	9,44 „ .

Der erhaltene Ester wurde mit einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Aus 12 g Ester wurden 7 g des bei 100°—101,5° unter 100 mm Druck siedenden Ketonalkohols erhalten. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2964 g gaben 0,6994 g  $\text{CO}_2$  und 0,2895 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	64,55	64,35 %
H	10,84	10,85 „ .

Spez. Gew.  $d_{0/4} = 0,9483$ ;  $d_{20/4} = 0,9301$ .

Molekularrefraktion. MR. = 35,80.

Das auf diese Weise erhaltene Methyltrimethylacetylcarbinol ist eine Flüssigkeit mit einem schwachen campherartigen Geruch; reduziert Fehlingsche Lösung energisch in der Kälte.

Bei der Einwirkung einer Semicarbazidlösung erhält man aus dem Ketonalkohol ein krystallinisches Semicarbazon, das in zwei Modifikationen auftritt. Unmittelbar bei der Reaktion scheidet sich aus der Lösung ein Semicarbazon aus, das keine deutliche Schmelztemperatur hat und augenscheinlich aus einem Gemisch besteht. Wenn man dasselbe aus Methylalkohol oder Äthylalkohol nach vorhergehendem Erwärmen der Lösungen krystallisieren läßt, so erhält man ein Semicarbazon vom Schmp.  $98^{\circ}$ — $100^{\circ}$  und dem folgenden Stickstoffgehalt:

0,1077 g gaben 21,45 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 764,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}N_3O_2$ :	Gefunden:
N 22,46	22,70 %.

Wenn man aber das rohe Semicarbazon oder das bei  $98^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  schmelzende aus einer vorläufig erwärmten Benzollösung krystallisiert, erhält man Krystalle mit dem Schmp.  $135^{\circ}$ . Die Stickstoffbestimmung in diesem Semicarbazon gab dieselben Resultate.

0,0662 g gaben 13 ccm Stickstoff bei  $21,5^{\circ}$  und 769 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}N_3O_2$ :	Gefunden:
N 22,46	22,59 %.

Das Gemisch der beiden Semicarbazone geht beim Erwärmen auf  $80^{\circ}$  in das bei  $135^{\circ}$  schmelzende Semicarbazon über.

### Über die Einwirkung von Brom und Phosphorpentabromid auf Isobutyron.

(Bearbeitet von Frl. A. Umnowa.)

Da in dem Isobutyron sogar bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Wasserstoffatome mit Leichtigkeit durch Chlor ersetzt werden, konnte man schon im voraus erwarten, daß mit Phosphorpentabromid die Substitution des Wasserstoffs noch leichter vor sich gehen wird; infolgedessen

war es von Interesse, einen Versuch zu machen, die Bromderivate des Isobutyrons durch direkte Einwirkung von Brom darzustellen.

Die Bromierung wurde in Gegenwart von gepulvertem Marmor und Wasser vorgenommen. Auf 40 g Keton wurden 56 g Brom, 80 g Marmor und 150 g Wasser genommen. In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden das Keton, Marmor und Wasser mit einem Rührer sorgfältig umgerührt und das Brom tropfenweise zugegossen. In der Kälte ist keine Reaktion zu bemerken, beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 60° geht sie glatt vor sich. Die Reaktion bleibt stehen, nachdem die theoretische Menge Brom zugefügt ist; überschüssiges Brom ist sogar beim Erwärmen auf dem Ölbade auf 115° ohne Einwirkung. Das mit Wasserdampf abdestillierte und mit Calciumchlorid getrocknete Rohprodukt betrug 59 g oder 89% der theoretischen, für das Monobromketon berechneten Ausbeute. Bei der Destillation unter 13 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	55°—57°	- . . . . .	3,5 g,
2.	57°—59°	. . . . .	44 g,
3.	59°—75°	. . . . .	3 g,
4.	75°—90°	. . . . .	4 g,
5.	Rückstand	. . . . .	2 g.

Nach mehreren Destillationen wurde schließlich eine Fraktion von 39 g erhalten, welche unter 10 mm Druck bei 50°—51° und unter Atmosphärendruck bei 166°—168° siedete, sich als reines Monobromisobutyron erwies und folgende Zusammensetzung hatte:

I. 0,1246 g gaben 0,1970 g CO<sub>2</sub> und 0,0752 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1223 g gaben 0,1210 g AgBr.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> BrO:		I.	II.
C	43,50		43,12	— %
H	6,78		6,75	— „
Br	41,43		—	41,86 „ .

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 1,2763;  $d$  20/0 = 1,2636.

Molekulargewichtsbestimmung: Benzol = 14,597 g, K = 51, kryoskopisch.

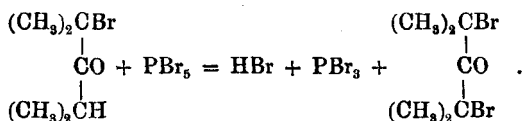
0,4078 g gaben  $\Delta$  = 0,75°, entsprechend M = 187,4.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>BrO: M = 193,1.



Durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer 10prozent. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung wurde das Bromketon in den entsprechenden Ketonalkohol —  $\alpha$ -Oxyisobutyron — übergeführt. Aus 10 g Bromketon wurden 5 g oder 76% der theoretischen Ausbeute an Ketonalkohol erhalten; derselbe siedete bei 163°—164° unter Atmosphärendruck und gab ein bei 193° unter Zersetzung schmelzendes Semicarbazon.

Dibromisobutyron. Wie eben gezeigt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Isobutyron ausschließlich das Monobromketon, eine weitere Bromierung findet dabei nicht statt. Bei der Anwendung von Phosphorpentabromid geht die Bromierung leicht weiter und man erhält mit einer guten Ausbeute das Dibromisobutyron:



Zur Reaktion wurden 28 g Bromketon und 70 g Phosphorpentabromid genommen. Das Keton wurde zum Phosphorpentabromid tropfenweise zugegossen. Die Reaktion geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 40°—50° vor sich; gegen Ende der Reaktion wurde die Temperatur auf 100° erhöht. Das Produkt wurde mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf abdestilliert, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 9 mm Druck fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Bis 84° . . . . . 2 g,
2. 84°—85° . . . . . 30 g,
3. 85°—89° . . . . . 4 g.

Die theoretische Ausbeute des Dibromisobutyrons beträgt 39 g.

Die Fraktion 84°—85° wurde analysiert und erwies sich als reines Dibromisobutyron.

- I. 0,1731 g gaben 0,2380 g AgBr.
- II. 0,1618 g gaben 0,2225 g AgBr.
- III. 0,2379 g gaben 0,2682 g CO<sub>2</sub> und 0,0940 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> O:	I.	II.	III.
C	30,88	—	—	30,75%
H	4,40	—	—	4,42 „
Br	58,75	58,51	58,52	— „ .

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 1,6441;  $d$  20/0 = 1,6174.

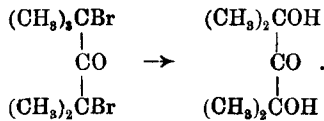
Molekulargewichtsbestimmung. Benzol = 15,2316 g, K = 51, kryoskopisch.

0,3257 g gaben  $\Delta = 0,40^\circ$ , entsprechend M = 267,2.

Berechnet für  $C_7H_{13}Br_2O$ : M = 272.

Das Dibromisobutyron ist eine in Schnee-Kochsalz-Gemisch nicht erstarrende Flüssigkeit mit einem campherartigen Geruch; seine Farbe ist auch nach mehreren Destillationen gelblich.

Dioxyisobutyron oder Tetramethyldioxyaceton wurde durch Behandlung des Dibromketons mit einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung erhalten.



98 g Dibromketon, 70 g Kaliumcarbonat und 350 g Wasser wurden in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen Kolben erhitzt. Die Reaktion war nach 36 Stunden beendet. Das Dioxyketon wurde mit Wasserdampf abdestilliert, mit Kaliumcarbonat ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt unter 11 mm Druck fraktioniert; nach zwei Destillationen wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	80°—101,5° . . . . .	2,2 g,
2.	101,5°—102° . . . . .	30,7 g,
3.	102°—104° . . . . .	2,0 g.

Die zweite Fraktion ging anfänglich flüssig über, die letzten Tropfen aber erstarrten im Kühlrohr. Als die Krystalle in das flüssige Destillat gebracht wurden, erstarrte das letztere sofort und vollständig unter bedeutender Erwärmung zu rhombischen Tafeln vom Schmp. 42°—43°. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, haben den Geruch nach gebranntem Zucker, reduzieren nicht Fehling'sche Lösung. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,1319 g gaben 0,2784 g  $CO_2$  und 0,1109 g  $H_2O$ .  
 II. 0,2543 g gaben 0,5375 g  $CO_2$  und 0,2174 g  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_7H_{14}O_3$ :	I.	II.
C	57,50	57,56	57,64 %
H	9,65	9,40	9,50 „ .

Essigsäureester des Tetramethyldioxyacetons. 5 g Dioxyketon wurden mit 4 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang auf 140° erhitzt. Bei der Destillation des Produktes unter 12 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 112°—117° . . . . . 1,2 g
2. 117°—121° . . . . . 1,6 g
3. 121°—122° . . . . . 1,7 g

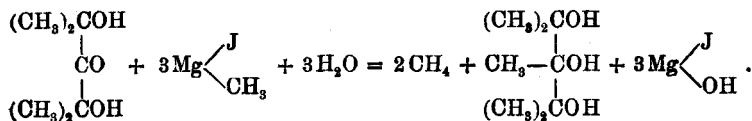
Die letzte Fraktion erstarrte vollständig zu Krystallen, die ersten zwei Fraktionen krystallisierten nach dem Einführen der Krystalle der dritten Fraktion. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 51°—52°.

0,0814 g gaben 0,1716 g CO<sub>2</sub> und 0,0584 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (OCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	57,39	57,50 %
H	7,82	8,02 „

Das erhaltene Produkt ist folglich der dem Tetramethyldioxyacetone, als einem zweiatomigen Alkohol, entsprechende Essigsäureester.

Pentamethylglycerin wurde durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Tetramethyldioxyacetone erhalten:



Zur Reaktion wurden 20 g Dioxyketone mit einem Überschuß (116 g anstatt 70 g) Magnesiumjodmethyl genommen. Die Lösung des Dioxyketons in Äther (1 Vol. Keton auf 2 Vol. Äther) wurde tropfenweise und unter Abkühlen mit Eis zu dem Magnesiumjodmethyl zugegossen. Die ganze Zeit wurde eine Entwicklung von Methan beobachtet; im ganzen wurden 6 l Gas statt der theoretischen 6,3 l erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf mit Eis zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgegossen, die wäßrige mit Kohlensäure gesättigt, von dem ausgeschiedenen Magnesiumcarbonat abfiltriert und während 12 Stunden im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden im ganzen gegen 14 g Pentamethylglycerin, d. h. gegen 64% der theoretischen Ausbeute erhalten. Dasselbe krystallisiert aus heißem Äther in

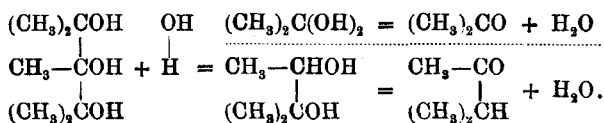
sehr feinen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in Prismen mit scharf ausgeprägten Flächen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser und schmilzt bei 118°—119°.

I. 0,0961 g gaben 0,2008 g CO<sub>2</sub> und 0,0946 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1001 g gaben 0,2190 g CO<sub>2</sub> und 0,1012 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> :	I.	II.
C	59,22	59,82	59,67 %
H	11,17	11,02	11,31 „

Spaltung des Pentamethylglycerins durch Hydratation:



Eine derartige Spaltung konnte man nach den Beobachtungen von J. Jotzitsch<sup>1)</sup> für bitertiäre  $\beta$ -Glykole erwarten. 6 g Pentamethylglycerin wurden mit 100 ccm einer 20 prozent. Schwefelsäurelösung während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ein starker Ketongeruch auftrat und eine schwache Verharzung bemerkbar war. Die Ketone wurden von der sauren Lösung abdestilliert, mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, im Scheidetrichter abgeschieden und mit Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute des rohen Produktes betrug 4,7 g. Die Destillation mit einem Dephlegmator gab folgende Fraktionen:

1. 56°—61° . . . . . 0,5 g (Aceton)
2. 61°—92° . . . . . 1,5 g
3. 92°—94° . . . . . 2,0 g (Methylisopropylketon).

Beide Ketone gaben Semicarbazone; das dem Aceton entsprechende Semicarbazon schmolz bei 187°, das dem Methylisopropylketon entsprechende bei 114°.

Acetonsemicarbazon.

I. 0,0500 g gaben 16,3 ccm N bei 22° und 760,3 mm.

II. 0,1045 g gaben 0,1620 g CO<sub>2</sub> und 0,0730 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O:	I.	II.
C	41,74	—	41,47 %
H	7,82	—	7,68 „
N	36,52	36,75	— „

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 43, 685 (1911).

**Methylisopropylketon.**0,1172 g gaben 0,2746 g CO<sub>2</sub> und 0,1091 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O:		Gefunden:
C	69,77	69,86 %
H	11,63	11,39 „ .

**Methylisopropylketonsemicarbazon.**

0,0853 g gaben 21,8 ccm N bei 12° und 747,8 mm.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O:		Gefunden:
N	29,37	29,70 % .

**Phosphorpentabromid und Pentamethylacetone.**

(Bearbeitet von G. Brilliant.)

Nach den Angaben von Fritzmann<sup>1)</sup> reagiert Pentamethylacetone mit Phosphorpentachlorid sehr schwer, nur beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren; mit Phosphorpentabromid erfolgt die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur und erfordert nur gegen Ende ein schwaches Erwärmen. Die Ausbeute des Bromketons ist eine befriedigende. Die Arbeitsmethode und die Abscheidung der Reaktionsprodukte waren dieselben wie bei den anderen Ketonen. Das Monobrompentamethylacetone ist eine Flüssigkeit, welche bei -20° nicht erstarrte, unter einem Druck von 40 mm bei 91°—93° und unter einem Druck von 12 mm bei 62°—64° siedete und bei der Analyse folgende Resultate gab:

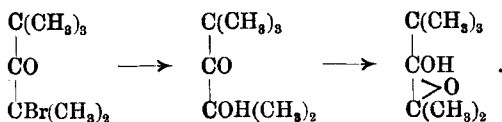
- I. 0,1798 g gaben 0,1617 g AgBr.  
 II. 0,0959 g gaben 0,0866 g AgBr.  
 III. 0,1058 g gaben 0,1786 g CO<sub>2</sub> und 0,0698 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> BrO:	I.	II.	III.
C	46,37	—	—	46,04 %
H	7,30	—	—	7,38 „
Br	38,60	38,27	38,48	— „ .

Spez. Gew. *d* 0/0 = 1,1441; *d* 20/0 = 1,2283.

Beim Erwärmen mit einer 10prozent. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung geht das Monobromketone leicht und mit guter Ausbeute in das Oxocetenol von Butlerow über:

<sup>1)</sup> Vgl. S. 652.



Aus 9 g Bromketon wurden gegen 4 g Oxocetenol vom Schmp. 49,5° erhalten, dessen Analyse folgende Zahlen gab:  
0,0927 g gaben 0,2255 g CO<sub>2</sub> und 0,0913 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O:	Gefunden:
C 66,61	66,34 %
H 11,19	11,02 „

Unter den wenigen bekannten Darstellungsmethoden des Oxocetenols muß man die eben beschriebene nach ihrer Ausbeute als die bei weitem beste anerkennen.

### Über die Einwirkung von Brom und Phosphorpentabromid auf Isopropylisobutylketon.

(Bearbeitet von Fr. A. Zacharowa.)

Als Ausgangsmaterial diente das nach der Methode von Grignard aus Isobutyraldehyd und Magnesiumbromisobutyl dargestellte Isopropylisobutylcarbinol. Es siedete unter Atmosphärendruck bei 156° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,1140 g gaben 0,3080 g CO<sub>2</sub> und 0,1397 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0,1394 g gaben 0,3267 g CO<sub>2</sub> und 0,1695 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O:	I.	II.
C 73,85	73,68	73,70 %
H 13,85	13,59	13,51 „

Spez. Gew. *d* 0/0 = 0,8325; *d* 20/0 = 0,8222.

Molekulargewichtsbest. nach der Dampfdichte nach V. Meyer.  
Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O: M = 130. Gef.: M = 129.

Die Ausbeute des Alkohols beträgt 47%.

Isopropylisobutylketon wurde durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäuregemisch dargestellt. Es siedete unter Atmosphärendruck bei 147°—148°.

- I. 0,0882 g gaben 0,2424 g CO<sub>2</sub> und 0,1010 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0,1715 g gaben 0,4697 g CO<sub>2</sub> und 0,1932 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_8H_{16}O$ :	I.	II.
C	75,00	74,95	74,69 %
H	12,50	12,72	12,52 „

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,82705;  $d$  20/0 = 0,81228.

Die Bromierung des Ketons wurde wie mit Brom, so auch mit Phosphorpentabromid vorgenommen. Im ersteren Falle wurde Brom (1 Mol. auf 1 Mol.) zu dem Keton in Gegenwart von gepulvertem Marmor und Wasser unter Erwärmen auf 65° zugegossen, im zweiten Falle wurde zu dem Phosphorpentabromid, das in einem geringen Überschuß genommen war, das Keton in Gegenwart von Petroleumäther zugefügt. Nach den gebräuchlichen Operationen zur Abscheidung der Produkte wurden folgende Resultate erhalten.

a) Einwirkung von Brom. Aus 50 g Keton wurden bei der Destillation der Produkte unter 12 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1.	50°—55° . . . . .	7 g (unverändertes Keton)
2.	65°—75° . . . . .	3 g
3.	75°—78° . . . . .	35 g
4.	78°—100° . . . . .	11 g

b) Einwirkung von Phosphorpentabromid. Aus 50 g Keton wurden bei der Destillation unter 21 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1.	52°—56° . . . . .	2 g
2.	81°—85° . . . . .	33,5 g
3.	103°—105° . . . . .	30 g

Die dritte Fraktion im ersten Falle und die zweite im zweiten Falle bestanden aus dem Monobromketon. Die Analyse der Fraktion bei 75°—78° und 12 mm Druck gab folgende Resultate:

- I. 0,1523 g gaben 0,1378 g AgBr.
- II. 0,1494 g gaben 0,2526 g  $CO_2$  und 0,0943 g  $H_2O$ .
- III. 0,1925 g gaben 0,3257 g  $CO_2$  und 0,1286 g  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_8H_{15}BrO$ :	I.	II.	III.
Br	38,65	38,41	—	— %
C	46,38	—	46,11	46,14 „
H	7,25	—	7,02	7,42 „

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 1,2187;  $d$  20/0 = 1,1979.

Dimethylisobutyrylcarbinol. Versuche, das Bromketon durch Erhitzen mit Wasser und Baryumcarbonat und mit 10 prozent. und 20 prozent. Kaliumcarbonatlösung in den entsprechenden Ketonalkohol überzuführen, gaben keine befriedigenden Resultate, da die Umwandlung zu langsam vor sich geht und das Produkt stark verharzt. Eine befriedigende Ausbeute erhält man beim Erhitzen des Bromketons mit Kaliumformiat und Methylalkohol. 207 g Bromketon wurden mit einem Überschuß von Kaliumformiat und Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 120° während 10 Stunden erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasserdampf abdestilliert und mit Äther extrahiert; nach Abdestillieren des Äthers wurden 46,5 g Rückstand erhalten, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck folgende Fraktionen gab:

1.	172°—173°	. . . . .	12 g
2.	173°—174°	. . . . .	27 g
3.	174°—176°	. . . . .	7,5 g

Die Ausbeute des Ketonalkohols beträgt 62% der theoretischen. Unter 13 mm Druck siedete derselbe bei 67°—70°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,0891 g gaben 0,2174 g CO<sub>2</sub> und 0,0886 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0735 g gaben 0,1796 g CO<sub>2</sub> und 0,0731 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	66,66	66,54	66,64 %
H	11,11	11,05	11,05 „

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,9159;  $d$  20/0 = 0,8962.

Molekularrefraktion. Ber. für den Ketonalkohol: MR = 40,632.  
 Gef.: MR = 40,826.

Durch Einwirkung einer Semicarbazidlösung wurde aus dem Ketonalkohol das entsprechende Semicarbazon mit dem Schmp. 126° und folgendem Stickstoffgehalt erhalten:

0,0702 g gaben 13 cem N bei 20,5° und 760,6 mm.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :	Gefunden:
N	20,90	21,15 %

Mit Phenylhydrazin gibt der Ketonalkohol kein Oxazon und reagiert nicht in der Kälte mit Fehlingscher Lösung. Diese beiden Reaktionen zeigen, daß der Ketonalkohol ein tertiärer ist, was auch durch seine Oxydation bestätigt wird.

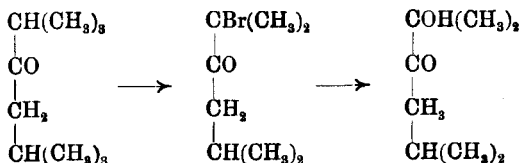


5 g Ketonalkohol wurden mit ein 10 prozent. Chromsäureanhydridlösung in Gegenwart von Kaliumbisulfat bei 50° oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisiert, und aus der erhaltenen Lösung mit Wasserdampf die neutralen Produkte abdestilliert, wobei gegen 1 g einer Flüssigkeit mit dem Siedepunkt des Ketonalkohols erhalten wurde. Darauf wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und einer fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die sauren Fraktionen wurden mit Silbercarbonat gesättigt. Die Analyse des der ersten Fraktion entsprechenden Silbersalzes gab folgende Resultate:

- I. 0,1702 g gaben 0,0883 g Ag.  
 II. 0,1372 g gaben 0,0713 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> AgO <sub>2</sub> :		I.	II.
Ag	51,67	51,88	51,97 %.

Bei der Oxydation des Ketonalkohols wird folglich Valeriansäure gebildet, was nur in dem Falle möglich ist, wenn der Ketonalkohol die Konstitution des Dimethylisobutyrylcarbinols hat, dessen Bildung aus dem ursprünglichen Keton man sich durch folgende Reihe von Umwandlungen erklären muß:



Die Fraktion 103°—105° bei 21 mm Druck aus den Produkten der Reaktion von Phosphorpentabromid mit dem Keton bestand nach der Analyse aus Dibromketon:

- 0,2012 g gaben 0,2640 g AgBr.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> O:		Gefunden:
Br	55,94	55,82 %.

Die symmetrische Konstitution des Dibromketons folgt aus der Konstitution des Monobromketons.

## Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Phenylisopropylketon.

(Bearbeitet von N. Mandryka.)

Als Ausgangsmaterial diente aus Benzaldehyd und Magnesiumbromisopropyl nach Grignard bereitetes Phenylisopropylcarbinol — eine bei 110°—111° unter 13 mm Druck siedende Flüssigkeit. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,1822 g gaben 0,5317 g CO<sub>2</sub> und 0,1526 g H<sub>2</sub>O,  
 II. 0,1946 g gaben 5,5691 g CO<sub>2</sub> und 0,1638 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O:	I.	II.
C	79,95	79,58	79,75 %
H	9,39	9,30	9,36 „ .

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,9933;  $d$  20/20 = 0,9790.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 140° wurde der dem Alkohol entsprechende Essigsäureester erhalten.

Der Ester siedete unter 16 mm Druck bei 118°—120° und hatte folgende Zusammensetzung:

- I. 0,1743 g gaben 0,4806 g CO<sub>2</sub> und 0,1370 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1992 g gaben 0,5484 g CO<sub>2</sub> und 0,1496 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	75,00	75,19	75,08 %
H	8,33	8,73	8,35 „ .

Das Phenylisopropylcarbinol wurde nach Beckmann<sup>1)</sup> zu dem entsprechenden Keton oxydiert. Das auf diese Weise erhaltene Keton ist eine schwach riechende Flüssigkeit, die bei —20° nicht erstarrte und unter 10 mm Druck bei 95° bis 98° siedete. Die Ausbeute beträgt gegen 75%.

- I. 0,1546 g gaben 0,4570 g CO<sub>2</sub> und 0,1163 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1451 g gaben 0,4297 g CO<sub>2</sub> und 0,1071 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O:	I.	II.
C	81,03	80,63	80,77 %
H	8,17	8,23	8,19 „ .

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,9996;  $d$  20/20 = 0,9848.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 250, 325 (1889).

Beim längeren Durchschütteln des Ketons mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat erhält man mit guter Ausbeute das entsprechende Semicarbazon. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt dasselbe bei 166°—167°.

0,1074 g gaben 19,8 ccm N bei 21° und 762,8 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O:		Gefunden:
N	20,48	20,96 %.

Zum Bromieren wurden 25 g Keton und 75 g Phosphor-pentabromid genommen. Das Keton wurde zu dem Phosphor-pentabromid in Gegenwart von Petroleumäther tropfenweise zugegossen. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; gegen Ende der Reaktion wurde das Gemisch erwärmt, bis das Phosphor-pentabromid vollständig gelöst war und die Bromwasserstoffausscheidung aufhörte. Das Reaktions-gemisch wurde darauf mit zerkleinertem Eis zersetzt, die Säure mit Calciumcarbonat neutralisiert, das gebildete Bromketon mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rück-stand unter 12 mm Druck fraktioniert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 110°—118°. . . . . 1,5 g,
2. 118°—129°. . . . . 2 g,
3. 129°—130°. . . . . 27 g.

Die letzte Fraktion bestand aus reinem Bromphenyliso-propylketon. Die Ausbeute beträgt gegen 71%. Der Brom-gehalt war folgender:

- I. 0,1006 g gaben 0,0844 g AgBr.
- II. 0,1164 g gaben 0,1120 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> BrO	I.	II.
Br	35,24	35,69	35,02 %.

Spez. Gew.  $d_{0/0} = 1,3845$ ;  $d_{20/20} = 1,3652$ .<sup>1)</sup>

Das Bromphenylisopropylketon ist eine farblose, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit; sie krystallisiert nicht bei — 20°.

Durch längeres Kochen mit Wasser und frisch gefälltem Baryumcarbonat wurde das Bromketon in den entsprechenden

<sup>1)</sup> Vgl. Collet, Bull. soc. chim. (3) 17, 378 (1897).

Ketonalkohol übergeführt. 27 g Bromketon gaben 11 g Ketonalkohol, der unter 9 mm Druck bei 116°—118° siedete.

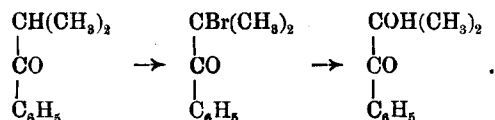
- I. 0,2339 g gaben 0,6253 g CO<sub>2</sub> und 0,1547 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2386 g gaben 0,6398 g CO<sub>2</sub> und 0,1585 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	73,17	73,22	73,13 %
H	7,32	7,37	7,38 „

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 1,0928;  $d$  20/20 = 1,0775.

Molekularrefraktion. Gef.: MR = 47,08.

Der Ketonalkohol ist eine bei -20° nicht erstarrende Flüssigkeit; reduziert Fehlingsche Lösung auch beim anhaltenden Kochen nicht<sup>1)</sup> und muß infolgedessen für einen tertiären  $\alpha$ -Ketonalkohol, das Dimethylbenzoylcarbinol, betrachtet werden. Der Gang der beobachteten Umwandlungen ist der folgende:



Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohre während mehrerer Monate schieden sich aus dem Dimethylbenzoylcarbinol Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 185°—186° schmolzen und folgende Zusammensetzung hatten:

- I. 0,1433 g gaben 0,4071 g CO<sub>2</sub> und 0,0933 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1541 g gaben 0,4362 g CO<sub>2</sub> und 0,0981 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> :	I.	II.
C	77,40	77,48	77,20 %
H	7,09	7,28	7,07 „

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, K = 51, kryoskopisch.

Benzol = 7,7768 g. 0,1589 g gaben  $\Delta$ <sub>I</sub> = 0,378°, entspr. M = 272,4.

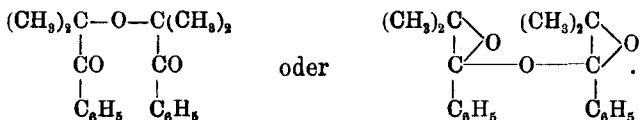
Benzol = 10,5556 g. 0,1589 g gaben  $\Delta$ <sub>II</sub> = 0,28°, entspr. M = 271,3.

Berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>: M = 310.

Nach der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht zu urteilen, bildet sich die Substanz aus zwei Mol. Di-

<sup>1)</sup> Vgl. Collet, Compt. rend. 125, 355 (1897).

methylbenzoylcarbinol unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser und kann eine von den zwei folgenden Konstitutionen haben:



Die letztere Konstitution ist nur in dem Falle möglich, wenn der Ketonalkohol zugleich eine tautomere Umwandlung in das Alkoholoxyd erleidet.

### Phosphorpentabromid und Methylcyklohexylketon.

(Bearbeitet von Fr. L. Kolotowa.)

Das als Ausgangsmaterial benutzte Methylcyklohexylketon wurde durch Oxydation aus Methylcyklohexylcarbinol dargestellt, welches seinerseits nach der Methode von Grignard bereitet war. 40 g des Ketons wurden tropfenweise zu einer in geringem Überschuß angewandten Menge Phosphorpentabromid in Gegenwart von trockenem Petroleumäther zugegeben. Die Reaktion geht unter Abkühlung mit Eiswasser leicht bis zu Ende. Nach Entfernen der Phosphorverbindungen gab das Produkt bei der Destillation unter 13 mm Druck folgende Fraktionen:

- |    |                    |      |                       |
|----|--------------------|------|-----------------------|
| 1. | 55°—97° . . . . .  | 5 g, |                       |
| 2. | 97°—98° . . . . .  | 25 g | } Monobrom-<br>keton, |
| 3. | 98°—100° . . . . . | 11 g |                       |
| 4. | 101° . . . . .     | 8 g. |                       |

Die letzten drei Fraktionen bestehen aus reinem Monobromketon mit Ausbeute von gegen 70%. Die Brombestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0,2214 g gaben 0,2034 g AgBr.  
 II. 0,2204 g gaben 0,2026 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrO}$ :	I.	II.
Br	39,02	39,18	39,11 %.

Bei dem Bromieren mit Brom werden viel ungünstigere Resultate erhalten. Die Reaktion geht dabei nur beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 65°—75° vor sich, und außer

694 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

dem Monobromketon wird eine bedeutende Menge einer höher siedenden Fraktion erhalten. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte aus 25 g des Ketons unter 15 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 70°—74° . . . . 4 g,
2. 101°—105° . . . . 7 g (Monobromketon),
3. 110°—120° . . . . 12 g.

Zum Charakterisieren des Monobromketons wurde dasselbe in den entsprechenden Ketonalkohol durch Erwärmen mit einer 10prozent. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade übergeführt. Aus 12 g Bromketon wurden 4 g einer bei 92°—94° unter 18 mm Druck siedenden Flüssigkeit erhalten.

- I. 0,0592 g gaben 0,1406 g CO<sub>2</sub> und 0,0531 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,0965 g gaben 0,2382 g CO<sub>2</sub> und 0,0844 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	67,60	67,44	67,31 %
H	9,85	9,96	9,71 „

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 1,04259;  $d$  20/0 = 1,02569.

Molekularrefraktion. Ber. für den Ketonalkohol: MR = 38,53. Gef.: MR. = 38,57.

Das Semicarbazon des Ketonalkohols schmolz unter Zersetzung bei 102°.

0,0826 g gaben 15,5 ccm N bei 23° und 770,3 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :	Gefunden:
N	21,10
	21,35 %

Ein Osazon gibt der Ketonalkohol nicht und reagiert auch nicht mit Fehlingscher Lösung, was denselben als einen tertiären Alkohol charakterisiert, und was auch durch seine Oxydation bestätigt wird. — Zur Oxydation wurden 6 g des Ketonalkohols mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid und Kaliumbisulfat in 10prozent. wäßriger Lösung bearbeitet. Die Reaktion geht unter merklicher Selbsterwärmung vor sich; zuletzt wurde das Gemisch während einer Stunde auf 60° erhitzt. Aus dem neutralen Reaktionsprodukt wurden 3 g des bei 151°—153° siedenden Cyklohexanons erhalten, dessen Analyse folgende Resultate gab:

- I. 0,0712 g gaben 0,1916 g CO<sub>2</sub> und 0,0674 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0622 g gaben 0,1668 g CO<sub>2</sub> und 0,0586 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O:		I.	II.
C	73,46	73,39	73,13 %
H	10,20	10,57	10,40 „

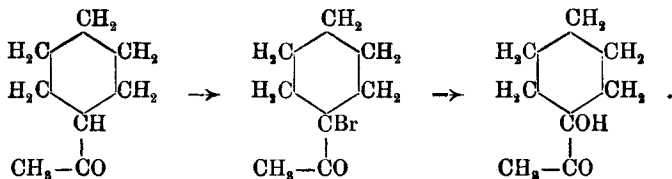
Das aus dem Cyclohexanon bereitete Semicarbazon schmolz, wie auch zu erwarten war, bei 164<sup>0</sup>—165<sup>0</sup>.

Die flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf in vier Fraktionen abdestilliert, jede Fraktion mit Silbercarbonat gesättigt und der Silbergehalt der entsprechenden Salze bestimmt.

1. Fraktion. 0,1106 g gaben 0,0572 g Ag oder 64,49 % Ag.
2. Fraktion. 0,0642 g gaben 0,0416 g Ag oder 64,79 „ Ag.
2. Fraktion. 0,1441 g gaben 0,0927 g Ag oder 64,33 „ Ag.
2. Fraktion. 0,0891 g gaben 0,0572 g Ag oder 63,19 „ Ag.
3. Fraktion. 0,0733 g gaben 0,0358 g Ag oder 64,67 „ Ag.
3. Fraktion. 0,0836 g gaben 0,0542 g Ag oder 64,83 „ Ag.
4. Fraktion. 0,0806 g gaben 0,0520 g Ag oder 64,51 „ Ag.
4. Fraktion. 0,0918 g gaben 0,0590 g Ag oder 64,27 „ Ag.

Ber. für Silberacetat: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>AgO<sub>2</sub>: Ag 64,67 %.

Bei der Oxydation des Ketonalkohols werden folglich nur Cyclohexanon und Essigsäure gebildet, was seine Konstitution als die eines Acetylcyclohexencarbinols bestimmt; seine Bildung aus dem ursprünglichen Keton kann man sich demnach folgendermaßen vorstellen:



### Phosphorpentabromid und Isopropylcyclohexylketon.

(Bearbeitet von Frä. M. Charitonowa.)

Das als Ausgangsmaterial dienende Keton wurde durch Oxydation von Isopropylcyclohexylcarbinol mit Chromsäuregemisch bereitet; Isopropylcyclohexylcarbinol wurde nach Grignard durch Einwirkung von Magnesiumbromcyclohexyl

auf Isobutylaldehyd dargestellt. Das Isopropylcyclohexylketon siedete unter 11 mm Druck bei 83°.

0,1815 g gaben 0,5173 g CO<sub>2</sub> und 0,1994 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O:		Gefunden:	
C	77,92		77,75%
H	11,68		11,89 „ .

Zur Reaktion wurden 20 g Keton und die theoretische Menge (1 Mol. auf 1 Mol.) Phosphorpentabromid genommen. Das Keton wurde mit dem gleichen Volum Petroleumäther verdünnt und tropfenweise zu dem ebenfalls mit einer Schichte Petroleumäther übergossenen Phosphorpentabromid zugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion sehr gleichmäßig vor sich und läßt sich leicht durch rascheren oder langsameren Zufluß des Ketons regulieren. Zuletzt wurde die Reaktion durch Erwärmen auf etwa 60° auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Produkt wurde mit Eiswasser bearbeitet, mit Wasserdampf abdestilliert, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 10 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1.	82°—95° . . . . .	3,7 g,
2.	111°—112° . . . . .	15 g,
3.	112°—115° . . . . .	6,5 g.

Die zweite Fraktion, welche aus reinem Bromketon bestand, erstarrte beim Stehen zu Krystallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen die Krystalle bei 29°.

I. 0,1743 g gaben 0,3278 g CO<sub>2</sub> und 0,1135 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1165 g gaben 0,0933 g AgBr.

III. 0,2332 g gaben 0,1873 g AgBr.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> BrO:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	51,50	51,32	—	— %
H	7,29	7,17	—	— „
Br	34,33	—	34,15	34,20 „ .

Bei der Bearbeitung des Ketons mit Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat (Marmor) und Wasser ist die Ausbeute des Bromketons bedeutend geringer infolge der Bildung einer höheren Fraktion.

Zur Bestimmung der Stellung des Bromatoms wurde das Monobromketon mit 10prozent. Kaliumcarbonatlösung unter



Erwärmen auf dem Wasserbade und fortwährendem sorgfältigen Umrühren verseift. Die Reaktion geht langsam vor sich und erreicht ihr Ende nach ungefähr zwei Wochen. Das Produkt wurde mit Kaliumcarbonat abgeschieden und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers siedete der Rückstand unter 11 mm Druck bei 97°—98°. Die Ausbeute beträgt gegen 70%.

I. 0,0968 g gaben 0,2500 g CO<sub>2</sub> und 0,0909 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,0996 g gaben 0,2570 g CO<sub>2</sub> und 0,0923 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.
C	70,58	70,49	70,42%
H	10,59	10,50	10,52%, .

Spez. Gew.  $d$  0/0 = 0,9764;  $d$  20/0 = 0,9655.

Molekularrefraktion. Berechnet für den Ketonalkohol: MR = 47, 2.  
Gefunden: MR = 47,95.

Nach der Zusammensetzung ist folglich das erhaltene Produkt der Ketonalkohol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>.

Das Semicarbazon des Ketonalkohols, erhalten durch Bearbeitung desselben mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat, hatte den Schmelzpunkt 183°. Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,0815 g gaben 13 ccm N bei 20,5° und 760,6 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	18,50	18,25%

Die Oxydation des Ketonalkohols wurde mittels 10prozent. wäßriger Lösung von Chromsäureanhydrid und der berechneten Menge Kaliumbisulfat ausgeführt. Neutrale Oxydationsprodukte wurden in ganz unbedeutender Menge erhalten. Die gebildeten Säuren wurden mit Wasserdampf abdestilliert und mit Silbercarbonat gesättigt. Bei der Analyse der einzelnen Fraktionen: der Silbersalze wurden folgende Resultate erhalten:

1. Fraktion. 0,1324 g gaben 0,0600 g Ag oder 45,31%.

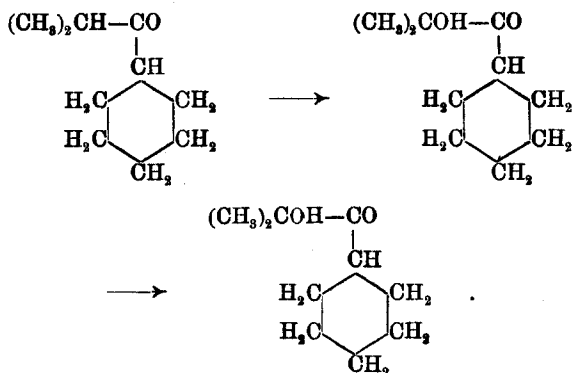
Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>AgO<sub>2</sub>: Ag 45,92%.

2. Fraktion. 0,1825 g gaben 0,1174 g Ag oder 64,35%.

3. Fraktion. 0,1018 g gaben 0,0670 g Ag oder 65,83%.

Berechnet für C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>AgO<sub>2</sub>: Ag 64,66%.

Da folglich bei der Oxydation des Ketonalkohols Hexahydrobenzoesäure und Essigsäure gebildet werden, muß derselbe die Konstitution eines Dimethylhexahydrobenzoylcarbinols haben und die untersuchte Umwandlung des Bromketons folgenderweise vor sich gehen:



Auf diese Weise wird bei der Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf Isopropylcyklohexylketon das tertiäre Wasserstoffatom des Isopropylradikals vorzugsweise vor dem gleichwertigen Atom der Cyklohexylgruppe durch Brom substituiert.