

entwicklung zu beobachten war. Das Xylol wurde dann im Vacuum abdestillirt und der Rückstand fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen  $100^{\circ}$  und  $125^{\circ}$  (38 mm) übergang. Im Kolben verblieb eine dunkelbraune Schmiere. Das Destillat wurde wiederum fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen  $118-120^{\circ}$  (18 mm) übergang. Diese Fraction hatte den entsetzlichen Geruch des Phenylisonitrils.

0.1557 g Sbst.: 18.8 ccm N ( $25^{\circ}$ , 762.5 mm).

$C_7H_5N$ . Ber. N 13.59, 13.52.

**412. Arthur Michael und Francis D. Wilson:**  
**Ueber den Verlauf der Zersetzung von gemischten Fettäthern**  
**durch Jodwasserstoffsäure.**

[Fünfte Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Silva<sup>1)</sup> untersuchte zuerst die Zersetzung von gemischten Fettäthern durch Jodwasserstoff und glaubte die Regelmässigkeit feststellen zu können, dass das Carbinol des kohlenstoffreicheren und das Jodid des kohlenstoffärmeren Alkyls dabei entstünden. Später meinte Lippert<sup>2)</sup>, diese Regel bestätigen zu können, zog aber namentlich den Verlauf des Vorganges bei solchen Aethern in den Kreis seiner Untersuchung, deren Alkylgruppen isomer waren, und stellte folgenden Satz auf<sup>3)</sup>:

»Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale einander isomer sind, so verbindet sich das Jod mit demjenigen Radical, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten lässt. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so bevorzugt das Jod von den Butylenen das primäre vor dem secundären, von den Propylenen aber umgekehrt das secundäre vor dem primären.«

Bei der Zerlegung von Methylpropyläther vermittelt Jodwasserstoffes<sup>4)</sup> handelt es sich hauptsächlich um zwei Factoren: erstens um

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. [5] 7, 425 [1876].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 276, 148 [1893].

<sup>3)</sup> Ibid. 190.

<sup>4)</sup> Lippert (ibid. 161) hebt hervor, dass die von ihm untersuchten Aether ungefähr ein Molekül Jodwasserstoff aufnehmen; die gleiche Erscheinung trat bei unseren Versuchen auf. In der letzten Zeit (Archibald und McIntosh, Journ. chem. Soc. 85, 919; McIntosh, ibid. 87, 784) ist es gelungen, Additionsproducte von Halogenen und Halogenwasserstoffen mit

den viel geringeren Aufwand an Energie, welcher nothwendig ist, Methyl vom Sauerstoff zu trennen, als beim Propyl; zweitens um die grössere Bildungswärme des Propyljodids im Vergleich mit der des Methyljodids. Bei dieser Zersetzung kommen daher zwei entgegengesetzte Wirkungen in Betracht und aus den vorhandenen thermischen Daten lässt sich deren Verlauf nicht im Voraus feststellen. Im Falle, dass ersterem Factor der grössere Werth zukäme, müsste der Zerfall unter fast ausschliesslicher Bildung von Methyljodid vor sich gehen; ja selbst im umgekehrten Falle müsste es sich um die Entstehung eines Alkyljodids mit bedeutend grösserer Bildungswärme als Methyljodid, wie z. B. das tertiäre Butyljodid, handeln, wenn eine Umkehrung dieser Verhältnisse in erheblichem Maasse herbeigeführt werden sollte. Die thatsächlich wesentlich grössere Umsetzungsleichtigkeit des Methyl- als des Propyl-Alkohols mit Jodwasserstoff<sup>1)</sup> liess die Bildung von Methyl-

Aethern, Alkoholen, Estern und Ketonen als bei niedriger Temperatur ziemlich beständige, krystallinische Körper darzustellen. Die Existenz von Producten, wie  $(C_2H_5)_2O \cdot 5HCl$ ,  $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$  und  $C_3H_7(OH) \cdot 2HJ$  zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen der in gewissen Verbindungen vermutheten Vierwerthigkeit des Sauerstoffs und der Bildung von unbeständigen Additionsproducten besteht. Es geht aus diesen Untersuchungen ferner unzweideutig hervor, dass der Versuch zur Erklärung der Additionsproducte von Halogenwasserstoffen mit Aethern durch die sogenannte »Oxoniumhypothese« unhaltbar ist. Die erwähnten Untersuchungen bieten vielmehr eine glückliche experimentelle Bestätigung der Auffassung von Kekulé (Ann. d. Chem. 106, 140), dass die erste Stufe jeder chemischen Reaction in der Entstehung von einem durch die Verwandtschaften der freien Energien der auf einander wirkenden Moleküle sich bildenden »Polymolekül« (vergl. diese Berichte 34, 4028 [1901]; 38, 3220 [1905]) besteht. Von dieser Ansicht ausgehend, ist nun eine einheitliche Auffassung sämtlicher chemischer Vorgänge möglich. Die elektrolytische Erscheinung und das Auftreten der doppelten chemischen Umsetzung bilden die Endglieder einer zusammenhängenden chemischen Kette. Ersterer Vorgang besteht in dem homogenen, fast unendlich schnell vor sich gehenden Zerfall und der Neubildung der aus dem Elektrolyte und dem Solvens entstehenden Polymoleküle (vergl. Journ. für prakt. Chem., N. F. 60, 429); letzterer in dem heterogenen Zerfall eines Polymoleküls. Zwischen diesen Stufen stehen die verschiedenen Aeusserungen der chemischen Kräfte, z. B. die der Addition, wobei das Polymolekül unter Umwandlung von freier, sowie gebundener Energie in ein beständiges, einfaches Molekül übergeht; oder die Bildung von Krystallhydraten, wobei es sich um mehr oder weniger beständige Polymoleküle handelt (vergl. Kekulé, loc. cit.). Diese Anschauungsweise soll später ausführlicher entwickelt werden. (A. M.)

<sup>1)</sup> Silva, Ann. de Chim. [5] 7, 429.

jodid und Propylalkohol aus Methylpropyläther von vornherein voraussehen. Indessen liegt kein so weitgehender Unterschied vor, dass die Angabe Silva's<sup>1)</sup>, es handle sich nur um die Entstehung von Methyljodid, richtig sein könnte. Diese Reaction wurde deshalb von neuem untersucht und hierbei die gleichzeitige Bildung von Propyljodid mit Sicherheit nachgewiesen.

Der Unterschied zwischen dem zur Trennung der Methyl und Propyl-Gruppen vom Sauerstoff nöthigen Energieaufwande ist viel grösser als der, welcher zur Trennung von Aethyl und Propyl erforderlich ist; denn im ersteren Falle handelt es sich um die Differenz zwischen dem Einfluss einer direct gebundenen Alkylgruppe und Wasserstoff, im letzteren dagegen nur um die Differenz zwischen der Wirkung indirect verbundener Alkylgruppen. Auch der Unterschied in der Bildungswärme des Methyl- und Propyl-Jodids liegt viel mehr aus einander, als der zwischen Aethyl- und Propyl-Jodid. Dem Vertheilungsprincip gemäss sollte nicht nur das Entstehungsverhältniss der Jodide weit näher zusammenliegen, sondern es muss mehr von Aethyl- als von Propyl-Jodid gebildet werden; denn es handelt sich um den Unterschied in dem indirecten Einfluss von  $\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{H}}_3$  resp. von  $\overset{3}{\text{H}}$  auf die mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome<sup>2)</sup>. Auch bei dieser Reaction entsprach das experimentelle Resultat der Theorie; denn es bildet sich etwa zweimal soviel Aethyl- als Propyl-Jodid.

Ueber den Verlauf der Reaction in dem Falle, dass die Alkyle isomere Radicale sind, liegen Angaben von Silva<sup>3)</sup> und Lippert<sup>4)</sup> vor, nach welchem Propylisopropyläther ein Gemisch von Propylalkohol und Isopropyljodid liefert; ferner sind Versuche von Lippert<sup>5)</sup> mit gemischten Butyläthern ausgeführt worden. Vom Standpunkt des Vertheilungsprincips konnte das mit dem Propylderivat erhaltene Resultat unmöglich richtig sein, und der Versuch wurde daher wiederholt. Auch in diesem Falle herrscht Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, denn es wurde die Bildung von Propyl- sowie Isopropyl-Jodid im Reactionsproduct nachgewiesen. Auf Grund der angeführten und früher<sup>6)</sup> ermittelten Thatsachen lässt sich nun der Verlauf der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf gemischte Aether durch folgende Gesetze darstellen<sup>7)</sup>:

<sup>1)</sup> Ibid. 431.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2138 [1906].

<sup>3)</sup> Ann. de Chim. [5] 7, 430.

<sup>4)</sup> Ann d. Chem. 276, 190.

<sup>5)</sup> Ibid. 185.

<sup>6)</sup> Mamontow, Chem. Centralblatt 68, II, 408 [1897].

<sup>7)</sup> Da einige der Resultate von Lippert mit diesen Regeln theilweise im Widerspruch stehen, sollen sie besprochen werden. Bei der Zersetzung von Aethylisopropyläther wurde im Reactionsproducte der Alkohol durch Aus-

I. Enthält der Aether neben dem an Sauerstoff gebundenen Methyl ein anderes primäres oder ein secundäres Alkyl, so bildet sich vorwiegend Methylhalogen und Alkylcarbinol. Ist aber neben Methyl ein tertiäres Alkyl vorhanden, so entstehen, und zwar wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhalogen<sup>1)</sup>.

II. Kommen im Aether zwei primäre, zwei secundäre oder zwei derartige Alkyle gemischt vor, und sind die betreffenden Radicale grösser als Methyl, so entsteht ein Gemisch der Haloide und Carbinole der beiden Alkylreihen, und zwar in einem Verhältniss, das dem Vertheilungsprincip entspricht<sup>2)</sup>.

### Experimenteller Theil.

#### Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methyl-propyl-äther.

Bei der Darstellung dieses Aethers wurde die Williamson'sche Vorschrift vortheilhaft etwas abgeändert:

ziehen der Jodide mit Wasser erhalten, wobei zwischen 80—90°, resp. 75—77° siedende Flüssigkeiten gewonnen wurden. Da aber Isopropylalkohol und Aethyljodid bei 83° resp. 72° siedend, so ist dieses Resultat nichts anderes als ein Beweis für die Bildung von Gemischen der Alkohole und Jodide beider Reihen. Beim Aethylisobutyloxyd wurde das Zersetzungsproduct direct fractionirt und dabei zwischen 72—80° und von 104—110° siedende Fractionen erhalten. Aus diesem Resultat zu schliessen, dass die Zersetzung unter ausschliesslicher Bildung von Aethyljodid und Isobutylalkohol (Sdp. 108°) vor sich ginge, ist offenbar unhaltbar. Da die Siedepunkte der verschiedenen Butyl-derivate aus den gemischten Butyläthern zu nahe an einander liegen, um deren Trennung durch Fractionirung zu bewerkstelligen, erhitze Lippert normales und secundäres Butyljodid, sowie Isobutyljodid mit Pyridin, führte die Additionsproducte in die Chloride über und charakterisirte sie durch die Schmelzpunkte der Platin- und Gold-Doppelsalze. Die bei der Zersetzung der Butyläther erhaltenen Gemische von Alkohol und Jodid wurden im Einschmelzrohr auf 130—140° erhitzt und das im Gemisch vorhandene Jodid mittelst des Metall-doppelsalzes festgestellt. Diese Methode ist zur Entscheidung der vorliegenden Frage untauglich; denn ein derartiges Erhitzen von Gemischen der Butylalkohole und Butyljodide mit Pyridin muss zu einer Reihe von Nebenprocessen Anlass geben; daher kann die etwaige Isolirung des einen oder anderen Metallsalzes als ein Beweis für den Verlauf der Aetherspaltung nicht angesehen werden.

<sup>1)</sup> Die Tendenz zu einer Umkehrung der normalen Spaltung muss sich schon bei einer Isoalkylgruppe zeigen; allerdings in weit geringerem Maasse als bei der tertiären Alkylgruppe (vergl. weiter unten sowie die später folgende siebente Mittheilung).

<sup>2)</sup> Man kann mit grosser Sicherheit voraussagen, dass analoge Verhältnisse wie beim Abbau der Aether, auch bei den Fettaminen auftreten werden.

7.6 g Natrium wurden in 80 g Propylalkohol gelöst, der überschüssige Alkohol durch Erhitzen des Gemisches auf 170° in einer Wasserstoffatmosphäre verjagt und Methyljodid im kleinen Ueberschuss dem erkalteten Rückstand zugesetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch 10 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt; dann wurde das neutrale Reactionsproduct mehrmals mit Wasser ausgezogen und über Calciumchlorid getrocknet. Trotz des Ausziehens mit Wasser hält der Aether leicht Spuren vom Alkohol zurück. Dieser ist nicht durch Fractioniren, wohl aber durch kurze Behandlung mit wenig Phosphorsäureanhydrid zu entfernen<sup>1)</sup>. Ausbeute etwa 80 pCt. der Theorie.

30.6 g des in einem Rohr enthaltenen Aethers wurden durch langsames Durchleiten mit trockenem Jodwasserstoff gesättigt, wobei das Gemisch durch Abkühlung auf 0° gehalten wurde. Sobald die farblos gebliebene Flüssigkeit zu rauchen anfang, wurde der Process unterbrochen:

$C_4H_{10}O.HJ$ . Ber. 85.2 g. Gef. 84.6 g.

Das Rohr wurde hierauf zugeschmolzen und das Gemisch nach zwölfstündigem Verweilen im Eisschrank weiter verarbeitet. Das nach mehrmaligem Ausziehen mit Wasser ungelöst gebliebene Oel (44.8 g: Ber. für Methyljodid 52.0 g) wurde mit wenig Phosphorsäureanhydrid behandelt und dann unter Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule fractionirt. Nachdem der weitaus grösste Theil des erhaltenen Jodids zwischen 43—44° übergegangen war, stieg das Thermometer rasch bis auf 95°; es wurde aber die oberhalb 50° siedende Fraction in den Fractionirkolben zurückgegossen und dieser dann in Wasser von 85° bis zur Höhe des seitlichen Ansatzes so lange gehalten, als noch Flüssigkeit übergang. Der 2.5 g wiegende Rückstand wurde durch Kochen mit Wasser in das Carbinol verwandelt, die Lösung durch Zusatz von Silberoxyd von Jodwasserstoff befreit und dem Filtrat eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Färbung zugefügt. Nach dem Ansäuern wurde die entstandene Säure durch Behandlung mit Dampf gewonnen und in das Silbersalz übergeführt. Dieses zeigte die Eigenschaften des Silberpropionats:

0.3813 g Sbst.: 0.2270 g Ag.

$C_3H_5O_2Ag$ . Ber. Ag 59.6. Gef. Ag 59.5.

Zieht man nun in Betracht, dass es sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylpropyloxyd zunächst um die Entstehung des »Polymoleküls«,  $C_4H_{10}O.HJ$ , handelt und ferner, dass aus diesem

<sup>1)</sup> Das Anhydrid wirkt viel langsamer auf einen Aether als auf einen Alkohol ein. Besonders, wenn es sich um einen in Wasser schwer löslichen Alkohol handelt, ist diese Behandlung durchaus nöthig; denn es gelingt nicht, durch Fractioniren einen alkoholfreien Aether daraus darzustellen (vergl. Lippert, Ann. d. Chem. 276, 155).

Producte bei niedriger Temperatur die Bildung von Propyljodid bewiesen worden ist, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass dieses ein primäres Zerfallproduct darstellt.

#### Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethyl-propyl-äther.

Der Aether soll zuerst von Chancel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Aethyljodid auf Propylalkohol bei Gegenwart von Kali dargestellt worden sein; nach dem dort angegebenen Siedepunkte des Productes (85—86°) handelte es sich indessen um Propyläther. Dobriner<sup>2)</sup> stellte dann nach dem Verfahren von Williamson mit einer Ausbeute von ca. 25 pCt. den wirklichen Aethylpropyläther dar. Brühl<sup>3)</sup> giebt an, dass bei Bereitung der gleichen Substanz aus Natriumäthylat und Propyljodid viel Propylen gebildet wird. Ein günstigeres Resultat erhielten wir auf folgende Weise.

Natrium wird in der zehnfachen Menge Propylalkohol gelöst, der überschüssige Alkohol der Hauptsache nach im Wasserstoffstrom abdestillirt und das noch warme Propylat mit dem theoretischen Gewicht Aethyljodid in kleinen Portionen versetzt. Die Umsetzung ist eine heftige, und man fügt daher das Jodid nur so rasch hinzu, dass das Gemisch eben im Kochen erhalten wird. Zuletzt erhitzt man bis zur Neutralität im Wasserbade. Das Product muss wiederholt mit Wasser (nach dreimaligem Ausschütteln enthielt es noch Propylalkohol) behandelt und dann mit Calciumchlorid und schliesslich mit wenig Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden. Ausbeute etwa 70 pCt. an zwischen 63.5—64° siedendem Aether.

Durch 10 g des Aethers wurde trockener Jodwasserstoff langsam hindurchgeleitet, wobei die Temperatur durch Abkühlung auf 0° gehalten wurde. Nach dem Aufsteigen einiger Gasbläschen wurde die Flüssigkeit schwach gelblich unter Bildung einer Emulsion, und es setzte sich im unteren Theil des Rohres ein rothes Oel ab, dessen Menge mit gleichzeitiger Verminderung der Emulsion fortwährend zunahm. Das Einleiten wurde unterbrochen, als die Gegenwart von freiem Jodwasserstoff bemerkbar wurde, wobei die Emulsion völlig in das rothe Oel verwandelt war.

$C_5H_{12}O.HJ$ . Ber. 24.6 g. Gef. 24.3 g.

Drei solche Röhren wurden zugeschmolzen und zwei Stunden auf 100° erhitzt, das Product zunächst mit verdünntem Alkali, dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und zuletzt mit wenig Phosphorsäureanhydrid behandelt. Man erkannte leicht, dass es sich um ein Gemisch von Aethyl- und Propyl-Jodid handelte: denn der Siedepunkt des Oeles stieg allmählich von 66° bis

<sup>1)</sup> Compt. rend. 68, 727 [1869].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 243, 1.

<sup>3)</sup> Ibid. 200, 177.

auf 102°. Das Gemisch wurde nun unter Anwendung einer Hempel'schen Säule wiederholt fractionirt, wobei 9.3 g einer zwischen 101—102.5° siedenden Fraction gewonnen wurden, welche bei erneuter Destillation zum grössten Theil bei 102° siedete. Trotzdem das Product fast den Siedepunkt des Propyljodids zeigte, enthielt es noch etwas Aethyljodid.

0.2117 g Sbst.: 0.2968 g AgJ.

$C_2H_7J$ . Ber. J 74.5. Gef. J 75.7.

Die erste Fraction zeigte den Siedepunkt des Aethyljodids. Die Hauptmenge des Products war aber in den mittleren Fractionen enthalten. In der That ist eine Trennung der homologen Jodide durch Fractioniren kaum ausführbar, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten. Um das Bildungsverhältniss der Jodide annähernd zu ermitteln, wurde der Jodgehalt des zwischen 66—102° siedenden Reactionsproductes ermittelt.

0.3538 g Sbst.: 0.5184 g AgJ.

Legt man dieses Resultat zu Grunde, so enthielt das Jodidgemisch 36 Theile Propyl- auf 64 Theile Aethyl-Jodid.

Man könnte gegen obigen Versuch den Einwand erheben, dass er bei einer Temperatur ausgeführt wurde, bei welcher das »Polymolekül« unbeständig ist. Das Propyljodid könnte daher secundär durch Einwirkung des Jodwasserstoffs auf den zunächst entstandenen Propylalkohol gebildet werden. Dieser Einwand ist auch bei den Versuchen Silva's<sup>1)</sup> zu erheben; diese waren zwar zwischen 0° und 4° ausgeführt, indessen wurde das Reactionsproduct bei der weiteren Verarbeitung destillirt. Der oben beschriebene Versuch wurde nun mit der Abänderung wiederholt, dass das Rohr neun Tage lang bei etwa 15° stehen gelassen und dann ohne vorheriges Erhitzen wie oben beschrieben verarbeitet wurde. Auch unter diesen Verhältnissen konnte die Entstehung von Propyl- neben Aethyl-Jodid nachgewiesen werden und zwar in etwa derselben Proportion wie bei dem Versuch bei höherer Temperatur.

#### Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propyl-isopropyl-äther.

Dieser Aether wird zwar in der Literatur erwähnt<sup>2)</sup>, es finden sich aber keine Angaben über seine Darstellung.

Vermittelst Natrium dargestelltes und im Wasserstoffstrom auf 180° erhitztes Natriumisopropylat wurde mit Propyljodid im zugeschmolzenen Rohr 15 Stdn. auf 100° erhitzt und das Product wie oben beschrieben verarbeitet. Man erhält den Körper so als eine bei 82—83° siedende Flüssigkeit, wobei hervorzuheben ist, dass die Ausbeute bedeutend hinter der Theorie zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. [5] 7, 431.

<sup>2)</sup> Silva, Ann. de Chim. [5] 7, 430; Leippert, Ann. d. Chem. 276, 190.

14 g des Aethers wurden wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Jodwasserstoff bei 0° gesättigt.

$C_6H_{14}O.HJ$ . Ber. 32.0 g. Gef. 31.4 g.

Nach siebenstündigem Erhitzen des zugeschmolzenen Rohres auf 100° ist das Product umgesetzt. Silva <sup>1)</sup> giebt an, dass Isopropyljodid gebildet wird, Lippert <sup>2)</sup>, dass das erhaltene Jodid zwischen 80—90° siedet. Bei unserem Versuch siedete das Jodidgemisch zwischen 88—102°, wonach es offenbar aus Isopropyljodid (89°) und Propyljodid (102°) bestand. Da selbst eine annähernde Trennung der isomeren Jodide durch Fractioniren nicht ausführbar war, wurde der Verlauf der Zersetzung auf indirecte Weise ermittelt. Das Jodidgemisch wurde durch Erhitzen mit Wasser in die zugehörigen Alkohole übergeführt; zu diesen wurde dann in einem Fractionirkolben, der sich in einem auf 90° erhitzten Wasserbade befand, die zur Oxydation zum Keton, resp. Aldehyd, nöthige Quantität einer Bichromat-Schwefelsäure Mischung langsam zugetropft. Der Nachweis, dass das Destillat Propionaldehyd und Aceton enthielt, wurde nach einer früher angegebenen Methode <sup>3)</sup> geführt; da aber dieses Verfahren nicht mit einer solchen Mischung erprobt war, wurde folgender Versuch vorher ausgeführt:

Ein Gemisch von Propyl- und Isopropyl-Alkohol im gleichen Gewichtsverhältniss wurde wie oben oxydirt und dem Destillat ein Ueberschuss einer gesättigten Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat zugesetzt, wodurch nur der Aldehyd in Hydrazon verwandelt wird. Es entstand sofort das ölige Hydrazon, welches durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt wurde. Zu der wässrigen Flüssigkeit wurde nun Natriumacetat zugefügt und der entstandene Niederschlag des Acetonphenylhydrazons mit Aether ausgeschüttelt. Durch Wägung der gebildeten Hydrazone zeigte es sich, dass der Methode entweder ein Fehler anhaftet, oder das Verhältniss der Alkohole bei der Oxydation nicht gewahrt bleibt; denn die Menge an Aldehydhydrazon verhielt sich zu der des Aceton-Hydrazons wie 55 zu 26.

Die aus dem gemischten Aether erhaltene Aldehyd Aceton-Lösung wurde auf gleiche Weise analysirt, wobei dieselben Erscheinungen zu Tage traten. Erhalten wurden: 0.7696 g Aldehyd- und 0.4282 g Aceton-Hydrazon. Wenn man nun den beim obigen Versuch ermittelten Factor als richtig annimmt, so kann man aus diesem Resultat schliesen, dass bei der Zerlegung von Propylisopropyläther durch Jodwasserstoff auf 1 Th. Propyljodid ca. 1.2 Th. Isopropyljodid gebildet werden. Man darf weiter schliessen, dass die Bildungswärme der Jodide, welche

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. [5] 7, 430.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 276, 190.

<sup>3)</sup> Michael, Amer. chem. Journ. 14, 520 [1892].



bei den tertiären im Vergleich zu den primären Jodiden für den Verlauf des Aether-Zerfalls maassgebend ist, schon bei einem secundären im Vergleich zu einem primären Jodide in Betracht gezogen werden muss.

Tufts College, Mass., U. S. A.

**413. F. W. Semmler: Verhalten des Natriumamids gegen cyclische Ketone. Ueber Derivate des Fenchons, Camphenilons und ihre Constitution.**

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906; vorgelegt in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Natriumamid ist in seinem chemischen Verhalten in den letzten 15 Jahren zum Theil recht eingehend studirt worden. Claisen<sup>1)</sup> bringt Mittheilung »Ueber einige Synthesen unter Anwendung von Natriumamid«, indem er besonders betont: I. Anwendung des Natriumamids für die Condensation der Ketone mit Säureestern und II. Alkylierung von Ketonen unter Anwendung von Natriumamid, III. Einwirkung von Monochloressigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumamid. Verschiedentlich ist alsdann versucht worden, die Alkylierung von Ketonen mittels Natriumamids durchzuführen, so z. B. von Haller<sup>2)</sup>, der Alkylmenthone auf diese Weise darstellte; ebenso gewann Haller Alkylmethylcyclohexanone<sup>3)</sup> und alkylirte Tanacetone<sup>4)</sup>. Auch zu Condensationsreactionen verwandte Haller (loc. cit.), ähnlich wie Claisen, das Natriumamid, indem er z. B. Tanacetone mit aromatischen Aldehyden condensirte. — Aus allen diesen Arbeiten über das Natriumamid erkennen wir, dass sich dieses Molekül für cyclische Ketone entweder zu Condensationsreactionen oder besonders zu Alkylierungszwecken verwenden lässt. — Vergl. auch Titherley<sup>5)</sup>.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Constitution des Fenchons und seiner Derivate, die unternommen wurden, um Anhaltspunkte über die Constitution des Camphens bzw. Camphenilons zu gewinnen, war es nöthig, das Fenchonmolekül so zu spalten, dass eine Umlagerung ausgeschlossen erscheint, um von diesen Spaltungsproducten aus Schlüsse auf die Constitution des Fenchons bzw. Camphenilons zu ziehen. Da sich nun das Natriumamid in seinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 693 [1905].      <sup>2)</sup> Compt. rend. 138, 1139 [1904].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 140, 127, 130 [1905].

<sup>4)</sup> Compt. rend. 140 1626 [1905].

<sup>5)</sup> Soc. 65, 504 [1894]; 71, 460 [1897]; 79, 391 [1901]; 81, 1520 [1902].