

Zur Oxydation gemischter Monocarbonylketone der aliphatischen Reihe;

von

Georg Wagner.

Unsere Kenntnisse bezüglich des Verhaltens gemischter Ketone bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen Popoff's, welcher die daraus sich ergebenden Schlüsse zuerst in folgender Weise formulirt hat: „In allen den Fällen, wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, bleibt die Gruppe CO beim Oxydiren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden.“¹⁾ Dieser Satz hat sich eine grosse Popularität erworben und wird als „Popoff's Gesetz der Oxydation der Ketone“, oder als „Popoff'sche Regel“ noch jetzt in den meisten Lehrbüchern angeführt, obgleich Popoff schon 4 Jahre später nach dessen Erscheinen ihn für unzureichend erkannt und durch die folgenden vier neuen Regeln ersetzt hat.²⁾

Regel 3. Sind die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, so wird stets das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom gleichzeitig mit dem Carbonyl durch Oxydation angegriffen und die Spaltung erfolgt an dieser Stelle.

Regel 4. Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Kohlenstoffatome an Wasserstoffgehalt gleich, die beiden Alkoholradicale also von gleicher Ordnung, aber dabei nicht von gleicher Grösse sind, so wird mit dem Carbonyl derjenige Kohlenstoff oxydirt, welcher dem grösseren Alkoholradical angehört. Das Carbonyl bleibt dann stets mit dem kleineren Alkoholradical vereinigt.

Regel 5. Ketone, welche zwei Alkoholradicale von gleicher Ordnung, gleicher Grösse, aber ungleicher innerer

¹⁾ Butlerow: Lehrbuch der organischen Chemie 1868, 450.

²⁾ Die Regeln 1–6, von denen die 1, 2 und 6 von der Oxydation der Ketone im Allgemeinen sprechen, sind in Ann Chem. 161, 299–301, die Regel 7 ist etwas später, als die anderen im Journ. russ. chem. Gesell. 4, 67 veröffentlicht.

Constitution enthalten, werden voraussichtlich so zerfallen, dass mit dem Carbonyl sich dasjenige Alkoholradical zuerst oxydirt, bei welchem der weniger hydrogenisirte Kohlenstoff dem Carbonyl am nächsten steht.

Regel 7. In allen Fällen der Oxydation der Ketone übt ausserdem einen sehr wesentlichen Einfluss die Beständigkeit der einzelnen Alkoholradicale, der Widerstand, welchen sie oxydirenden Agentien entgegensetzen, aus. So erweisen sich die normalen Radicale beständiger, als die Isoradical, diese letzteren beständiger als die secundären und diese wieder beständiger als die tertiären. Deshalb werden bei der Oxydation der Ketone von dem Carbonyl immer die weniger beständigen Alkyle abgespalten.

Nach dieser neueren Ansicht Popoff's soll also der grösste Einfluss auf den Verlauf der Oxydation gemischter Ketone durch den Hydrogenisationsgrad der mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome, ein untergeordneter durch die Grösse der Radicale und der geringste durch ihre Structur ausgeübt werden.

Beim Beginn der Untersuchungen, deren Resultate¹⁾ weiter unten mitgetheilt werden, erschienen diese Regeln in folgendem Licht. Die Richtigkeit der Regel 3 schien, wenn man von den Pinakolinen absah, zweifellos zu sein, denn bei der Oxydation der zahlreichen bekannten Ketone, in welchen das eine Radical Methyl, das andere aber ein primäres oder secundäres Alkyl ist, wurde bekanntlich gefunden, dass mit dem Carbonyl stets das erstere vereinigt bleibt.

Ebenso wusste man aus den Versuchen von Popoff und Fuchs²⁾, dass Isopropylhexylketon bei der Oxydation, neben CO_2 und Essigsäure, Aceton und Oenanthylsäure giebt, und aus den Versuchen von D. Pawloff³⁾, dass Aethylisopropyl-

¹⁾ Ueber die meisten von diesen Resultaten ist in einer in russischer Sprache bereits im Jahre 1884 erschienenen Abhandlung (Journ. russ. chem. Gesell. 16, 645 u. 695), deren Inhalt dem deutschen Publikum nur durch ein kurzes Referat (Ber. 18, 181) bekannt ist, berichtet worden. Da aber seit dem Erscheinen besagter Abhandlung mir neue Thatsachen bekannt geworden sind, so ist die vorliegende nicht in allen Stücken mit der früheren übereinstimmend.

²⁾ Journ. russ. chem. Gesell. 7, 304.

³⁾ Das. 8, 242.

keton sich zu CO_2 , Aceton, Propionsäure und Essigsäure oxydirt. Die Regel 4, welche ein beschränkterer Ausdruck der bekannten „Popoff'schen Regel“ ist, stützte sich hingegen auf den Oxydationsverlauf nur eines einzigen Ketons, des Aethylpropylketons, welches nach Popoff's¹⁾, später von Völker²⁾ bestätigter Angabe als einziges Oxydationsprodukt Propionsäure liefern sollte. Popoff³⁾ beruft sich freilich noch auf die Entstehung von Pentoysäure und Propionsäure bei der Oxydation des von Schorlemmer⁴⁾ für Aethylamylketon angesprochenen Ketons, diese Hinweisung ist aber nicht beweisend, da Schorlemmer umgekehrt die Constitution dieses Ketons, aus seinem Verhalten bei der Oxydation gefolgert hat und dasselbe folglich, abgesehen von der „Popoff'schen Regel“, ebenso gut wie Aethylamylketon auch Propylbutylketon sein kann. Die Regel 5 entbehrte jeglicher thatsächlichen Bestätigung und was endlich die Regel 7 anbelangt, so muss zuerst

¹⁾ Ann. Chem. 161, 289.

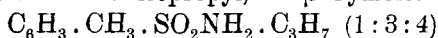
²⁾ Wien. Acad. 2. Abth. 73, 335.

³⁾ A. a. O. S. 298.

⁴⁾ Ann. Chem. 152, 157. Uebrigens kann die Entstehung der genannten Säuren nicht als streng bewiesen angesehen werden. Das in Rede stehende Keton hat nämlich Schorlemmer durch Oxydation des Alkoholgemisches, welches aus den beim Chloriren des normalen Oktans entstandenen Monochloriden gewonnen wurde, erhalten. Die Trennung der bei der Oxydation desselben entstandenen Säuren geschah durch fractionirte Ausfällung der Silbersalze, wobei 4 Fractionen erhalten wurden, von denen die 3 ersten einen dem Silberpentoat ziemlich nahe kommenden Silbergehalt aufwiesen, die letzte hingegen scharf auf propionsaures Silber stimmende Zahlen gab. Zieht man nun die Unvollkommenheit dieser Trennungsmethode und den Umstand, dass die ersten Fractionen dennoch etwas weniger Silber, als für das Pentoat erforderlich, die letztere aber genau soviel wie das Propionat enthielten, in Betracht, so gelangt man zu der Voraussetzung, dass in besagten Fractionen wahrscheinlich ein Gemenge von Silbercapronat und Silberacetat vorlag und dass also das fragliche Keton Methylhexylketon ist. Dafür spricht auch der Siedepunkt des Alkohols (180°), aus dem es gewonnen, und die Fähigkeit, mit Natriumbisulfid eine krystallinische Verbindung zu bilden. Ausserdem weiss man aus den späteren Untersuchungen Schorlemmer's, dass beim Chloriren der normalen Paraffine das Chlor stets entweder in die Methylgruppe, oder in die mit dieser direct verbundene Methylengruppe eintritt. Deshalb würde die Entstehung der Chloride des Methylamylcarbinols oder Propylbutylcarbinols aus normalem Oktan der allgemeinen Regel widersprechen.

darauf hingewiesen werden, dass der Begriff von der relativen Beständigkeit der Alkoholradicale ein sehr vager ist.

Da nämlich die Alkoholradicale in isolirtem Zustande nicht existiren, so haben sie auch keine selbstständigen Eigenschaften. Diese Eigenschaften hängen ganz und gar von dem Charakter derjenigen Atomgruppen, mit welchen sie in den Verbindungen vereinigt enthalten sind, ab und es giebt ja zahlreiche Fälle, wo bald das eine von zwei Alkylen, bald das andere oxydabler ist. So ist Essigsäure viel weniger oxydabel als Propionsäure, Methylalkohol aber umgekehrt oxydabler als Aethylalkohol.¹⁾ Die relative Oxydationsfähigkeit der Radicale Methyl und Aethyl ist also diametral verschieden, je nachdem dieselben mit einer Carboxyl- oder Hydroxylgruppe verbunden sind. Ebenso erweist sich bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methyl im Cymolsulfonamid $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot C_3H_7$ (1:2:4) resistenter als Isopropyl, im β -Cymolsulfonamid



aber umgekehrt oxydabler.²⁾

Die Beständigkeit der Radicale kommt übrigens bei der Oxydation der Ketone gar nicht in Betracht, weil dieselben dabei nicht zersplittert, sondern bloss abgespalten werden; massgebend für den Oxydationsverlauf ist also nur die relative Oxydationsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome. Wenn wir nun die soeben im Allgemeinen besprochene Regel in ihren Einzelheiten betrachten, so ergiebt es sich, dass nach Popoff bei der Oxydation der Ketone a) die tertiären Radicale vornehmlich vor den secundären, b) die letzteren vor den Isoradicalen und c) die Isoradicalen vor den normalen abgespalten werden. Von diesen drei Sätzen ist der Satz a von Butlerow³⁾ und dann von Wischnegradsky⁴⁾, welche gezeigt haben, dass bei der Oxydation der Pinakoline das Carbinol mit dem tertiären Radical vereinigt bleibt, widerlegt worden; die Sätze b und c sind specielle Fälle der Regeln 3 und 5, bedürfen also keiner besonderen Besprechung.

¹⁾ Auf der grösseren Oxydationsfähigkeit des Methylalkohols beruht bekanntlich eine Prüfungsmethode auf Vorhandensein desselben im Aethylalkohol (Z. anal. Chem. 20, 584; Bull. 35, 102.).

²⁾ Ira Remsen u. W. Day, Ber. 16, 2511.

³⁾ Ann. Chem. 174, 125.

⁴⁾ Das. 178, 103.

Anlass zu den nachfolgenden Untersuchungen hat die Beobachtung gegeben, dass bei der Oxydation des Aethylisobutylketons, zuwider der Regel 4 und 5, Isovaleriansäure und Essigsäure entstehen. Durch dieses von den Regeln nicht vorhergesehene Ergebniss sah ich mich nämlich genöthigt, die Richtigkeit der einzigen, oben erwähnten, von Popoff aufgestellten Thatsache, welche der Regel 4 zu Grunde lag, obwohl diese Thatsache von Völker bestätigt war, einer erneuerten Prüfung zu unterwerfen, und da hierbei ganz unerwartete Resultate erzielt wurden, so erschien es nothwendig, auch andere Ketone in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Ich gehe nun zu der Darlegung der Experimente über, welche in allen Fällen unter gleichen Bedingungen, nämlich mit einem Chromsäuregemisch gleicher Concentration und bei annähernd gleicher Temperatur des siedenden Wasserbades, ausgeführt worden sind.

Aethylpropylketon wurde durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Butyrylchlorid (Siedep. 98° — 102°) erhalten. Zur Darstellung des letzteren wurde von Kahlbaum bezogene normale Buttersäure, welche den erforderlichen Siedepunkt hatte, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar war und ein Silbersalz gab, dessen Metallgehalt ganz scharf auf Silberbutyrat stimmte, verwendet. Die Reaction wurde mit 112 Grm. Zinkäthyl¹⁾ und 170 Grm. Chlorid ausgeführt, und zwar so,

¹⁾ Zinkäthyl wird in meinem Laboratorium seit vielen Jahren in einem cylindrischen, kupfernen Kessel, dessen tubulirter Deckel mit einem Einlegeringe aus Blei sich fest anschrauben lässt, bereitet. Der Tubulus wird mit einem durchborten Korkstopfen, in dessen Bohrung der Vorstoss eines Rückflusskühlers eingesetzt ist, verschlossen. Die Ausbeuten sind, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, im Allgemeinen recht gute, fallen aber relativ desto schlechter aus, je mehr Jodäthyl auf einmal genommen wird.

Angewendete Menge des C_2H_5J :	Ausbeute von $Zn(C_2H_5)_2$:	Ausbeute von $Zn(C_2H_5)_2$ bezogen auf 100 Grm. C_2H_5J :
200 Grm.	67 Grm.	33,5 Grm.
695 „	220 „	31,6 „
920 „	252 „	27,4 „
1800 „	450 „	25 „

In demselben Kessel bereiten wir auch das Zinkmethyl, wobei aber das obere Ende des Kühlers nach Ladenburgs Vorschrift (Ann. Chem.

dass fast 2 Mol. des letzteren (193 Grm.) auf 1 Mol. des ersteren¹⁾ zur Einwirkung kamen. Nach dem Versetzen des Reactionsproduktes mit Wasser und der sonst üblichen Behandlung wurden 150 Grm. des über geschmolzener Pottasche entwässerten Rohproduktes, während der Theorie zufolge 160 Grm. sich gebildet haben sollten, gewonnen. Aus diesem Rohprodukt liess sich das vollkommen reine Keton vom Siedep. 122° — 123° (745 Mm.) durch Fractioniren leicht abscheiden.²⁾ Die Reinheit des Präparats wurde durch zwei Verbrennungen, von denen die erste von Parlinoff ausgeführt war, controlirt.

1. 0,3655 Grm. der Substanz gaben 0,9625 Grm. CO_2 und 0,4010 Grm. H_2O .

2. 0,3895 Grm. der Substanz gaben 1,0280 Grm. CO_2 und 0,4170 Grm. H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
C	72	71,82	71,98 %
H	12	12,18	11,89 „

Zur Oxydation wurden in zwei Portionen 70 Grm. Keton und eine Lösung von 230 Grm. Kaliumbichromat mit 350 Grm.

173, 147) mit einem Rohr verbunden wird, welches in eine ca. 40 Cm. hohe Quecksilberschicht taucht. Das Erhitzen des Wasserbades wurde, wie bei Ladenburg, nach und nach bis auf 90° gesteigert und die Reaction für erschöpft angesehen, sobald bei dieser Temperatur keine Gasentwicklung wahrnehmbar war. Auf diese Weise wurden nach 5- bis 6 tägigem Erhitzen fast quantitative Ausbeuten, wobei dem Zinkmethyl nur sehr geringe Mengen Methyljodürs beigemischt waren, erzielt. Bei Zugabe von 200 Grm. 1 procent. Natriumamalams und einigen Tropfen Essigäthers wurden erhalten:

aus 812 Grm. CH_3J : 240 Grm., statt der berechneten 272 Grm. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$
 „ 1045 „ CH_3J : 300 „ „ „ „ 334 „ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$

Das Abdestilliren der Zinkalkyle geschieht aus einem Oelbade bei der möglichst niedrigsten Temperatur.

Hr. Bewad, welcher sich dieser Methode bedient (Ber. 24, 974), hat zu erwähnen vergessen, dass er dieselbe in meinem Laboratorium kennen gelernt hat.

¹⁾ D. Parloff, Ann. Chem. 188, 138. Die Darstellung dieses Ketons wird etwas eingehender geschildert, weil nach Parloff's Methode bisher nur Aceton und Methyläthylketon dargestellt worden sind.

²⁾ Popoff (a. a. O.) bereitete sein Keton aus Butyrylchlorid vom Siedep. 95° — 100° und erhielt ein Präparat, welches bei 120° zu sieden begann und zum grössten Theil bis 126° überging.

SO_4H_2 in 3 Lit. Wasser verwendet.¹⁾ Nach Beendigung der Reaction wurden das rückständige Keton²⁾ (ca. 10 Grm.) und die Oxydationsprodukte abdestillirt, wobei man während der Destillation, welche so lange andauerte, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte, das abdestillirte Wasser mehrmals durch neues ersetzte. Das saure Destillat neutralisirte man mit überschüssiger Soda, dampfte die Lösung trocken ein, extrahirte die Salze der organischen Säuren mit Alkohol, trocknete dieselben bei 105° und verwandelte sie mittelst Isobutylalkohol und SO_4H_2 in die entsprechenden Ester³⁾, wobei 115 Grm. des mit schwacher Sodalösung gewaschenen und über geschmolzener Pottasche entwässerten, isobutylalkoholhaltigen Rohprodukts gewonnen wurden. Dieses Produkt unterzog man der systematischen fractionirten Destillation mit Glinsky's Dephlegmator, fing die Fractionen zwischen je 5° auf und gelangte so zu 3 Hauptfractionen: a) $115^\circ - 120^\circ$ b) $135^\circ - 140^\circ$, c) $156^\circ - 158^\circ$, welche bei weiterem Fractioniren ganz constant a) bei $116^\circ - 118^\circ$, b) bei $136^\circ - 137^\circ$ und c) bei $156,5^\circ - 157,5^\circ$ (755 Mm.) siedeten.

¹⁾ Wie in diesem, so auch in allen übrigen Fällen, wurde die Reaction in der folgenden Weise ausgeführt. Das Keton gab man in einen mit dem Chromsäuregemisch beschickten und mit Rückflusskühler versehenen Kolben, welcher in einem Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis sein Inhalt eine rein grüne Farbe angenommen hatte, wozu 24 bis 72 Stunden erforderlich waren. Das obere Ende des Kühlers stand mit einer Waschflasche in Verbindung. Die aus der Waschflasche austretenden Gase wurden durch einen Geissler'schen Kaliapparat, welcher Baryumhydroxylösung enthielt, geleitet und auf diese Weise in allen Versuchen die Entstehung von CO_2 constatirt. Das in den Waschflaschen enthaltene Wasser wurde auf Aldehyde geprüft, die Prüfung hat aber kein einziges Mal unzweideutige Resultate gegeben.

²⁾ Die Ketone und neutralen Produkte überhaupt wurden von den sauren stets in der folgenden Weise getrennt. Man neutralisirte das erhaltene saure Destillat mit Soda, destillirte dasselbe so lange, als eine ölige Flüssigkeit überging, gab zu dem neuerhaltenen Destillate Pottasche und hob die Oelschicht ab. Der Natriumsalze enthaltende Destillationsrückstand wurde in allen Fällen mit den sauren Destillaten vereinigt.

³⁾ Nach Pierre und Puchot (Ann. Chem. 168, 271). Bei der Berechnung der zur Aetherification nöthigen Isobutylalkoholmenge wurde das Salzgemenge für Natriumpropionat angenommen.

Die Mengen der einzelnen Fractionen waren annähernd die nachstehenden:

1.	Bis 115°	20 Grm
2.	115°—120°	28 „
3.	120°—135°	12 „
4.	135°—140°	15 „
5.	140°—156°	10 „
6.	156°—158°	25 „
		<hr/> 110 Grm.

Schon die Resultate der fractionirten Destillation wiesen darauf hin, dass hier die Ester der Essigsäure (Siedep. 116,5°), der Propionsäure (Siedep. 135,7°) und der Buttersäure (Siedep. 156,9°) vorlagen und die eingehende Untersuchung der einzelnen Fractionen hat diese Hinweisung auch wirklich bestätigt. Die Ester wurden durch Barytwasser verseift, der Ueberschuss des Baryts durch CO₂ entfernt, die Baryumsalze vermittelst Soda in die Natriumsalze übergeführt, die eingeeengten Lösungen der letzteren einer successiven Destillation mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure unterworfen¹⁾ und die einzelnen Destillate, jedes für sich, durch Erwärmen mit Silbercarbonat abgesättigt.

Die so gewonnenen Fractionen der Silbersalze aus dem Ester 116°—118° krystallisirten beim Abkühlen der heissen Lösungen in den für das Silberacetat charakteristischen Nadeln.

1.	0,5503 Grm. des Salzes gaben	0,3544 Grm. = 64,40 % Ag.
2.	0,3086 „ „ „ „	0,1986 „ = 64,35 „ Ag.
4.	0,3357 „ „ „ „	0,2165 „ = 64,49 „ Ag.
		<hr/> Berechnet für C ₂ H ₃ AgO ₂ = 64,67 % Ag.

Die vier ersten Fractionen der Silbersalze aus dem Ester 136°—137° krystallisirten in Nadeln, die fünfte aber, welche schwach sauer reagirte, in kleinen, glänzenden Blättchen.

1.	0,1339 Grm. des Salzes gaben	0,0796 Grm. = 59,45 % Ag.
4.	0,2428 „ „ „ „	0,1440 „ = 59,80 „ Ag.
5.	0,5708 „ „ „ „	0,3406 „ = 59,67 „ Ag.
		<hr/> Berechnet für C ₂ H ₃ AgO ₂ = 59,66 % Ag.

Der Ester 156,5°—157,5° lieferte Silbersalze, welche in weissen, dendritartig verzweigten Nadeln krystallisirten.

¹⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. 161, 269.

1.	0,3204	Grm. des Salzes	gaben	0,1772	Grm. =	55,30	% Ag.
4.	0,5180	" " "	" "	0,2865	" =	55,30	" Ag.
5.	0,5641	" " "	" "	0,3127	" =	55,43	" Ag.
<hr/>							
Berechnet für $C_4H_7AgO_2 = 55,38\%$ Ag.							

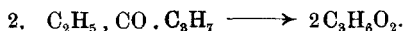
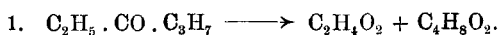
Ein Theil der Säure aus dem letzteren Ester wurde in das Kalksalz umgewandelt. Dieses krystallisirte im Exsiccator in glänzenden rhombischen Tafeln, welche sich als reines Calciumbutyrat erwiesen.

0,8663 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0671 Grm. = 7,74 % H_2O ; berechnet für $\{(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O\} = 7,75\%$ H_2O .

0,4524 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2872 Grm. $CaSO_4$ = 18,65 % Ca ; berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca = 18,68\%$ Ca .

Die Mutterlauge des Calciumsalzes wurde in eine Röhre eingeschmolzen. Beim Erwärmen im Wasserbade erstarrte der Röhreninhalt vollständig und verflüssigte sich wieder vollständig nach längerem Liegen im Zimmer.

Hiernach darf wohl als festgestellt betrachtet werden, dass die Oxydationsprodukte des Aethylpropylketons aus Buttersäure, Propionsäure¹⁾ und Essigsäure bestehen. Wenn wir nun bedenken, dass die Propionsäure nicht als ein Oxydationsprodukt der Buttersäure angesehen werden kann, da letztere²⁾ bei der Oxydation mit Chromsäuremischung nur Essigsäure und CO_2 liefert, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass Aethylpropylketon sich in zwei Richtungen oxydirt, wobei einerseits Buttersäure und Essigsäure, andererseits 2 Mol. Propionsäure entstehen:



Später werden wir sehen, dass dieser doppelte Oxydationsverlauf nicht vereinzelt dasteht, sondern bei der Oxydation fast aller gemischten Ketone stattfindet, jetzt aber mag darauf hingewiesen werden, dass die Reaction hauptsächlich in der ersten Richtung verläuft und diese Hauptreaction zu der Nebenreaction annähernd in dem Verhältnisse 2:1 steht. Dies er-

¹⁾ In den früheren Versuchen (Ber. 15, 1194), welche in der allgemein üblichen Weise mit geringen Ketonmengen ausgeführt waren, liess sich die Propionsäure nicht constatiren, weshalb ich Buttersäure und Essigsäure als die alleinigen Oxydationsprodukte angesprochen habe.

²⁾ Grünzweig, Ann. Chem. 162, 200; Hecht, Ber. 11, 1053.

giebt sich aus den Gewichten der Hauptfractionen der Ester 4 und 6 und aus der Zusammensetzung und den Gewichten der Zwischenfractionen 3 und 5, von welchen letzteren, wie aus Nachstehendem zu ersehen ist, die Fraction 3 annähernd aus gleichviel Molekülen Isobutylacetat und Propionat und die fünfte aus molekularen Mengen des letzteren und Isobutylbutyrat bestand. Diese beiden Zwischenfractionen wurden in der oben angegebenen Weise verseift und die Lösungen der Baryumsalze, nach Entfernung des Baryumcarbonats, vorsichtig trocken eingedampft. Die Rückstände wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen von geringen Mengen ausgeschiedenen Baryumcarbonats abfiltrirt, wieder trocken eingedampft, die zurückgebliebenen Salze bei 140° getrocknet und dann analysirt:

				Berechnet für $C_5H_9O_4Ba = 50,9\%$ Ba.	
1.	0,4477	Grm. Salz aus	Fract. 3	gaben	0,3870 Grm. $BaSO_4 = 50,8\%$ Ba.
2.	0,3243	" " " "	3	"	0,2805 " $BaSO_4 = 50,8\%$ Ba.
3.	0,4323	" " " "	5	"	0,3371 " $BaSO_4 = 45,8\%$ Ba.
4.	0,5332	" " " "	5	"	0,4178 " $BaSO_4 = 46,0\%$ Ba.
				Berechnet für $C_7H_{12}O_4Ba = 46,1\%$ Ba.	

Auf diese Weise berechnen sich 30,3 Grm. Isobutylbutyrat und 26 Grm. Isobutylpropionat, während dem oben gegebenen Verhältnisse entsprechend 27 Grm. des letzteren Esters gewonnen werden müssten.

Dieses Verhältniss kann selbstverständlich nur annähernd richtig sein, denn einmal verläuft die Oxydation ja nicht quantitativ, sodann werden die primären Oxydationsprodukte zum Theil weiter oxydirt und endlich ist die Gewinnung und Trennung der Oxydationsprodukte mit beträchtlichen Verlusten verknüpft. Diese Uebelstände werden aber wohl hauptsächlich die absoluten und nicht die relativen Mengen, in welchen die Buttersäure und Propionsäure entstanden waren, beeinflussen, denn wir haben keine Ursache anzunehmen, es wäre von der Buttersäure eine um Erhebliches verschiedene Menge, als von der Propionsäure, weiter oxydirt worden. Wenn also das in Rede stehende Verhältniss keinen Anspruch auf Genauigkeit haben kann, so sind andererseits auch keine triftigen Gründe vorhanden, seine annähernde Richtigkeit zu bezweifeln.

Da diese Ergebnisse in einem schroffen Widerspruche mit der Popoff-Völker'schen Angabe, zufolge welcher Aethyl-

propylketon als einziges Oxydationsprodukt Propionsäure liefern soll, stehen und der Versuch, welcher sie ergeben, nicht vollkommen unter denselben Bedingungen, wie bei Popoff, ausgeführt war, so habe ich denselben unter Befolgung der letzteren mit 5 Grm. Keton wiederholt, trennte aber die entstandenen Säuren, abweichend von Popoff, nicht durch fractionirte Fällung der Kalksalze mit Silbernitrat, sondern durch successive Destillation der Natriumsalzlösung mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure und gelangte so, auf dem oben angegebenen Wege, zu folgenden Silbersalzen:

Berechnet für $C_4H_7AgO_2 = 55,38\%$ Ag.					
1.	0,9979	Grm. Salz	gaben	0,2233	Grm. = 56,11 % Ag.
2.	0,3117	„ „ „		0,1753	„ = 56,24 „ Ag.
3.	0,2294	„ „ „		0,1302	„ = 56,75 „ Ag.
4.	0,1945	„ „ „		0,1158	„ = 59,02 „ Ag.
5.	0,1989	„ „ „		0,1273	„ = 64,00 „ Ag.
Berechnet für $C_2H_3AgO_2 = 64,67\%$ Ag.					

Hiernach kann die Abweichung meiner Beobachtungen von den Angaben Popoff's und Völker's nur darin eine Erklärung finden, dass diese Forscher mit sehr geringen Mengen Materials operirt und zur Trennung der Säuren nicht die besten Wege eingeschlagen haben.

Nachdem auf diese Weise der Grundpfeiler der „Popoff'schen Regel“ sich als nichtig ergeben, erschien es angemessen, die gewonnenen Resultate durch das Studium anderer Ketone zu verallgemeinern. Von den letzteren habe ich zuerst solche gewählt, in denen, wie beim Aethylpropylketon, die Radicale nur der Grösse nach verschieden sind. Es sind dies Aethylhexylketon und Propylhexylketon.

Aethylhexylketon wurde durch Oxydation des correspondirenden secundären Alkohols (Siedep. $194,5^{\circ}$ — 195°), den ich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Oenanthol erhalten habe, dargestellt. Es ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche einen scharfen, gewürzhaften Geruch hat und in der Kältemischung zu langen Prismen vom Schmelzp. -8° erstarrt. Sein Siedepunkt liegt bei 190° (752 Mm.) und sein spec. Gew. wurde bei $0^{\circ} = 0,840$, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) $= 0,825$ gefunden.

0,2273 Grm. der Substanz gaben 0,6337 Grm. CO_2 u. 0,2593 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,05	76,03 %
H	12,67	12,67 „

Zur Oxydation wurden 50 Grm. des bei der oben angegebenen Temperatur ganz constant siedenden Ketons und soviel Chromsäuregemisch¹⁾ genommen, dass auf 1 Mol. Keton etwas mehr als 3 At. O in Einwirkung kommen konnten. Die von Kohlensäureentwicklung begleitete Reaction verlief sehr träge, so dass selbst nach 72stündigem Erhitzen das Chromsäuregemisch nicht vollständig reducirt war.

Die flüchtigen Oxydationsprodukte wurden anfangs mit Wasserdampf, später ohne denselben, übergetrieben²⁾ und das saure Destillat mit Natronlauge abgesättigt, wobei die über dem Wasser schwimmende Oelschicht sich beträchtlich verringerte. Nach dem Abheben des ungelöst gebliebenen Oels, welches sich als unverändertes Keton erwies, wurde die alkalische Flüssigkeit eingengt und durch Schwefelsäure zersetzt. Die in der Glaubersalzlösung unlösliche saure Oelschicht wurde abgehoben, mit wenig Wasser wiederholt gewaschen, dann über Natriumsulfat und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach anhaltendem Fractioniren gelang es, zwei Hauptfractionen abzuscheiden, von denen die eine, ca. 7,5 Grm. betragende, bei 217° — 220° siedete, während die andere, beinahe viermal kleinere (ca. 2 Grm.) zwischen 200° — 205° überging.

Die Säure vom Siedep. 217° — 220° hatte einen schwachen Talggeruch, war in Wasser kaum löslich, wurde aber in der Kältemischung nicht fest. Aus derselben wurden, vermittelt der Carbonate, das Baryum- und das Calciumsalz dargestellt.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ba}$, krystallisirte beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung in kleinen, irisirenden und beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator in

¹⁾ Die Zusammensetzung des Chromsäuregemisches war in allen Fällen der bei Aethylpropylketon angeführten gleich.

²⁾ Der Rückstand wurde ausgeäthert und so in sehr geringer Menge eine krystallinische Säure, deren Kalksalz in Wasser löslich war (Bernsteinsäure?), extrahirt.

ziemlich dicken, zugespitzten Blättchen. Das Salz war wasserfrei und schmolz bei ca. 240° .

0,6235 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,3695 Grm. SO_4Ba = 34,72 % Ba; berechnet = 34,68 % Ba.

Das Calciumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirte beim Abkühlen der heissen Lösung in zu Büscheln vereinigten dünnen Nadeln, welche sich zwischen Fliesspapier zu einer silberglänzenden, verfilzten Masse zusammendrücken liessen.

0,5310 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0308 Grm. H_2O und gaben 0,2310 Grm. SO_4Ca .

	Ber. f. $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H_2O	5,70	5,80 %
Ca	12,66	12,80 „

Das Silbersalz erhielt man durch Fällen der Mutterlaugen der beiden vorhergehenden Salze mit Silbernitrat. Der entstandene Niederschlag, sehr schwer in heissem Wasser löslich, krystallisirte beim Abkühlen der Lösung in kleinen, dünnen Nadelchen.

1. 0,2235 Grm. des Salzes gaben 0,1023 Grm. = 45,85 % Ag.
2. 0,1408 „ „ „ „ 0,0644 „ = 45,76 „ Ag.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{AgO}_2$ = 45,57 % Ag.

Die untersuchte Säure erweist sich hiernach identisch mit der Oenanthylsäure (Siedep. 223° — 224°), von der sie nur durch den etwas niedrigeren Siedepunkt und die Unfähigkeit, in der Kältemischung zu erstarren abweicht. Diese Abweichungen finden jedoch in der unvollkommenen Reinheit des Präparats eine genügende Erklärung.

Die Säure vom Siedep. 200° — 205° gab sich als normale Capronsäure zu erkennen. Das Calciumsalz derselben, durch Digeriren der Säure bei 50° — 60° mit Calciumcarbonat dargestellt, schied sich, nach wiederholtem Umkrystallisiren, beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator in kleinen, zu Büscheln vereinigten Blättchen aus.

0,4704 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei ca. 120° 0,0300 Grm. H_2O und gaben 0,2229 Grm. SO_4Ca .

	Ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H_2O	6,25	6,37 %
Ca	13,89	13,92 „

Die Mutterlaugen dieses Salzes wurden durch Silbernitrat fractionirt ausgefällt. Die mit Wasser gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Niederschläge gaben beim Glühen:

1.	0,3379	Grm. des Salzes gaben	0,1622	Grm. =	48,00	% Ag.
2.	0,1540	" " " "	0,0741	" =	48,11	" Ag.
3.	0,2655	" " " "	0,1290	" =	48,58	" Ag.
4.	0,1302	" " " "	0,0641	" =	49,23	" Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2 = 48,43$ % Ag.

Die Zwischenfraction, vom Siedep. 205° — 217° , und die unter 200° siedende, wurde jede für sich in die Kalksalze übergeführt, diese durch Silbernitrat fractionsweise ausgefällt und die Silbersalze geglüht, wonach erstere sich als ein Gemenge von Oenanthylsäure und Capronsäure, die letztere aber als ein Gemenge von Capronsäure mit einer geringen Menge einer kohlenstoffärmeren Säure kennzeichnete.

Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2 = 45,57$ % Ag.						
205°—217°	1.	0,3155	Grm. des Salzes gaben	0,1460	Grm. =	46,27 % Ag.
	2.	0,1875	" " " "	0,0870	" =	46,40 " Ag.
	3.	0,2714	" " " "	0,1280	" =	47,16 " Ag.
	4.	0,2655	" " " "	0,1275	" =	47,80 " Ag.
	5.	0,3379	" " " "	0,1622	" =	48,00 " Ag.
unt 200°	1.	0,1315	" " " "	0,0643	" =	48,99 " Ag.
	2.	0,1949	" " " "	0,0969	" =	49,71 " Ag.
	3.	0,0694	" " " "	0,0350	" =	50,43 " Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2 = 48,43$ % Ag.

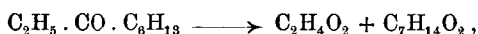
Die in der Glaubersalzlösung zurückgebliebenen Säuren wurden abdestillirt, die Destillate mit den Waschwässern von den in Wasser unlöslichen Säuren vereinigt, mit Soda neutralisirt, eingengt, mit unzureichenden Schwefelsäuremengen der fractionirten Destillation unterworfen und schliesslich in die folgenden Fractionen der Silbersalze übergeführt:

Berechnet für $C_9H_9AgO_2 = 59,66$ % Ag.						
1.	0,1114	Grm. des Salzes gaben	0,0580	Grm. =	52,06	% Ag.
2.	0,1221	" " " "	0,0710	" =	58,14	" Ag.
3.	0,2378	" " " "	0,1456	" =	61,22	" Ag.
4.	0,2048	" " " "	0,1247	" =	60,88	" Ag.
5.	0,3126	" " " "	0,1938	" =	61,99	" Ag.
6.	0,2705	" " " "	0,1695	" =	62,66	" Ag.
7.	0,2923	" " " "	0,1850	" =	63,29	" Ag.
8.	0,6791	" " " "	0,4320	" =	63,61	" Ag.
9.	0,9398	" " " "	0,6035	" =	64,21	" Ag.
10.	1,0751	" " " "	0,6936	" =	64,51	" Ag.
11.	0,4856	" " " "	0,3136	" =	64,58	" Ag.

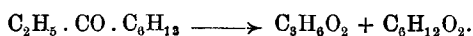
Berechnet für $C_2H_3AgO_2 = 64,67$ % Ag.

Aus der allmählichen Steigerung des Silbergehaltes in den aufeinander folgenden Fractionen ergibt sich, dass hier ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure, denen in geringer Menge eine kohlenstoffreichere Säure beigemengt war, vorlag, denn eine so successive Veränderung in der Zusammensetzung der einzelnen Fractionen kann nur bei zwei benachbarten homologen Säuren stattfinden, während zwei nichtbenachbarte, z. B. Essigsäure und Buttersäure, bei dieser Trennungsmethode sich scharf abgrenzen lassen.

Wenn wir nun die erlangten Resultate zusammenstellen, so zeigt sich, dass bei der Oxydation des Aethylhexylketons Oenanthylsäure, Capronsäure, Propionsäure und Essigsäure entstanden waren. Von diesen vier Säuren können zwar die beiden letzteren durch Oxydation der ersteren entstehen, nicht aber die Capronsäure aus Oenanthylsäure, da nach Erlenmeyer¹⁾ die zuletzt genannte Säure unter dem Einflusse des Chromsäuregemisches, neben CO_2 und Bernsteinsäure, bloss Propion-, Essig- und Ameisensäure liefert. Es ist also anzunehmen, dass Aethylhexylketon, ebenso wie Aethylpropylketon, sich in zwei Richtungen oxydirt. Bei der einen, Hauptrichtung, entstehen Oenanthylsäure und Essigsäure:



bei der anderen Capronsäure und Propionsäure:



Ausserdem ergibt sich aus einem Vergleich der Mengenverhältnisse, in denen die Oenanthylsäure und Capronsäure erhalten waren, dass das Verhältniss der Haupt- zur Nebenreaction jedenfalls grösser als beim Aethylpropylketon ist, aber schwerlich 3:1 überschreitet.

Propylhexylketon wurde, ebenso wie das soeben beschriebene, durch Oxydation des correspondirenden Alkohols (Siedep. 210° — 211° bei 759 Mm.), den ich durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Oenanthol erhalten habe, dargestellt. Es siedet ganz constant bei 206° — 207° (753 Mm.) und erstarrt in der Kältemischung in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei $-9,5^\circ$ — -9° schmelzen. In seinem Geruche und

¹⁾ Ber. 10, 637.

überhaupt in den äusserlichen Eigenschaften ist es dem Aethylhexylketon sehr ähnlich. Sein spec. Gew. ist bei $0^{\circ} = 0,839$ und bei $20,5^{\circ}$, auf Wasser bei 0° bezogen, $= 0,824$. Die Reinheit des Präparats ergibt sich aus der folgenden Analyse:

0,2477 Grm. der Substanz gaben 0,6977 Grm. CO_2 u. 0,2848 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,92	76,81 %
H	12,81	12,77 „

Die Oxydationsprodukte dieses Ketons konnten wegen Mangels an Material nicht so eingehend, wie bei den früheren, studirt werden. Propylhexylketon ist sehr schwer oxydabel, so dass es selbst nach 96 stündigem Erhitzen nicht gelungen war, die 5 Grm. Keton, über welche ich disponirte, vollkommen zu oxydiren. Die entstandenen Säuren wurden abdestillirt, in die Natriumsalze übergeführt, und diese in der mehrmals erwähnten Weise der fractionirten Destillation mit ungenügenden Schwefelsäuremengen unterworfen. Das erste Destillat, welches so lange gesammelt wurde, bis Oeltropfen übergingen, wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat abgesättigt. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung schied sich die Krystallisation 1 aus. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation wurde eingengt und auf diese Weise die zweite, sodann die dritte und vierte Krystallisation gewonnen.

Die erste Krystallisation, welche augenscheinlich grösser, als alle anderen zusammen, war, wurde zwei Mal umkrystallisirt, wonach beim langsamen Abkühlen der Lösung lange, breite, glänzende, für das Baryumönanthylat charakteristische Nadeln anschossen.

0,3218 Grm. des Salzes gaben 0,1905 Grm. $\text{SO}_4\text{Ba} = 34,8\%$ Ba; berechnet 34, 8 % Ba (auf Önanthylat).

Die Mutterlauge von diesen Nadeln wurde mit Silbernitrat ausgefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hatte den Metallgehalt des Silberönanthylats.

0,3116 Grm. des Salzes gaben 0,1423 Grm. $= 45,66\%$ Ag; berechnet 45,57 % Ag.

Die dritte Krystallisation der Baryumsalze schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren in glänzenden Täfelchen oder Blättchen aus, welche dem normalen Baryumcapronat sehr ähnlich, aber in einer für die Untersuchung unzureichenden

Menge erhalten waren. Die Mutterlauge von diesem Salze wurde mit den übrigen Fällungen und Mutterlaugen der Baryumsalze vereinigt und durch Silbernitrat ausgefällt.

1. 0,1362 Grm. des Salzes gaben 0,0667 Grm. = 47,50 % Ag.
2. 0,1990 " " " " 0,0953 " = 47,88 " Ag.
3. 0,2911 " " " " 0,1512 " = 51,94 " Ag.

Das zweite und die nachfolgenden Destillate von den Natriumsalzen wurden, wie üblich, in die Silbersalze übergeführt.

1. 0,2911 Grm. des Salzes gaben 0,1512 Grm. = 51,94 % Ag.
2. 0,1125 " " " " 0,0642 " = 57,0 " Ag.
3. 0,1580 " " " " 0,0930 " = 58,85 " Ag.

Berechnet für $C_3H_5AgO_2$ = 59,66 % Ag.

Als vollkommen festgestellt kann hiermit die Bildung der Oenanthylsäure und Propionsäure betrachtet werden; aus der Unvollkommenheit, mit welcher diese Säuren sich trennen liessen, geht aber mit der grössten Wahrscheinlichkeit hervor, dass denselben die beiden anderen erwarteten Säuren — Capronsäure und Buttersäure — beigemengt waren.

Nachdem durch diese drei Oxydationsversuche die Unrichtigkeit der Regel 4 von Popoff erwiesen ist, gehen wir zur Prüfung der Regel 5, d. h. zu der Untersuchung eines solchen Ketons über, in welchem die mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome, ebenso wie in den vorherbeschriebenen, gleich hydrogenisirt, die Radicale aber ungleich constituiert sind.

Aethylisobutylketon. Bei der Darstellung dieses Ketons ging ich von der synthetischen Isopropyleessigsäure, welche mir von meinem Freunde A. Pawlinoff¹⁾, dem auch an dieser

¹⁾ Bei der Darstellung dieser Säure befolgte Pawlinoff die Vorschrift von Schmidt und Sachtleben (Ann. Chem. 193, 94) mit dem Unterschiede, dass er die Reaction zwischen Cyankalium und Isobutyljodür nicht in Glasflaschen, sondern in einer gusseisernen Retorte, wie die zur Darstellung des Sauerstoffs aus Manganoxyd dienenden, vor sich gehen liess, wodurch die Möglichkeit gegeben war, 300 Grm. Jodür auf ein Mal in Arbeit zu nehmen. Die Retorte wurde durch einen mit Eisendraht befestigten Kautschukstopfen verschlossen und im Wasserbade mehrere Tage erwärmt. Das von Schmidt und Sachtleben angewendete Absaugen des Nitrils von den Salzen wurde weggelassen, und die Trennung durch Destillation, welche so lange fortgesetzt wurde, bis eine Ver-

Stelle zu danken ich für eine angenehme Pflicht halte, mit Bereitwilligkeit zur Disposition gestellt wurde. Diese Säure siedete ganz constant bei 175° (749 Mm.) und lieferte das gleichfalls ganz constant bei 116° — $116,5^{\circ}$ siedende Chloranhydrid. Die Gewinnung des Ketons geschah in der gewöhnlichen Weise, wobei auf 1 Mol. Zinkäthyl 1,5 Mol. des Chlorids verwendet wurden. Es ist eine angenehm pfeffermünzartig riechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von dem Siedep. $134,5^{\circ}$ bis 135° (735 Mm.), deren spec. Gew. bei $0^{\circ} = 0,829$ und bei 17° auf Wasser bei 0° bezogen $= 0,815$ gefunden wurde.

0,8455 Grm. der Substanz gaben 0,9334 Grm. CO_2 u. 0,3859 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,68	73,68 %
H	12,28	12,40 „.

Die Oxydation wurde mit 60 Grm. Keton, auf welche ein Chromsäuregemisch, bestehend aus 160 Grm. Kaliumbichromat, 240 Grm. Schwefelsäure und 2120 Grm. Wasser, zur Einwirkung kam, ausgeführt. Von neutralen Produkten wurde, ausser rückständigem Aethylisobutylketon, in geringer Menge Aceton erhalten. Die Trennung dieser beiden Ketone geschah durch Schütteln des Gemenges mit Natriumbisulfidlösung, in welcher Aethylisobutylketon unlöslich ist. Das aus der Lösung abgeschiedene Aceton siedete bei 55° — 57° .

Die erschöpfend abdestillirten Säuren wurden in die Natriumsalze übergeführt, letztere in trockenem Zustande mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 2 Thle. Wasser) zersetzt, die über den Glaubersalzkristallen schwimmende Oelschicht abgehoben, über Phosphorsäureanhydrid entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise gelang es, aus 40 Grm. Rohprodukt ca. 20 Grm. vom Siedep. 170° — 176° , ungefähr 0,5 Grm. einer höher siedenden und ca. 2,5 Grm. zwischen 120° — 170° übergelender Säure abzuscheiden, während der Rest unter 120° siedete.

zögerung derselben bemerkt wurde, ausgeführt. Sobald dieser Punkt erreicht war, liess man die Retorte abkühlen, beschickte sie mit Wasser und destillirte nun ihren Inhalt erschöpfend ab. Zu der Zersetzung mit Kalilauge wurde das rohe Destillat direct verwendet und so aus 1050 Grm. Isobutyljodür 422 Grm. fast vollständig bei 175° siedender Säure, während die Theorie 580 Grm. verlangt, erhalten.

Aus der Fraction 170° — 176° liess sich durch erneuerte Destillation reine Isopropylelessigsäure vom Siedep. 174° — 176° , deren Zusammensetzung durch Analyse des Silber- und Zinksalzes¹⁾ verificirt wurde, gewinnen.

Das Silbersalz, dargestellt durch Erwärmen der Säure mit Silbercarbonat, krystallisirte, wie es dem isopropylelessigsauren Silber eigen ist, aus neutraler Lösung in glänzenden Schuppen und aus der sauren in grossen glänzenden Platten.

0,5856 Grm. des Salzes gaben 0,3022 Grm. = 51,60 % Ag; berechnet 51,67 % Ag.

Das nach Schmidt und Sachtleben²⁾ dargestellte Zinksalz erwies sich gleichfalls in jeder Hinsicht mit dem von ihnen untersuchten isopropylelessigsaurem Zink identisch. Beim Verdunsten im Exsiccator schieden sich nämlich grosse, glänzende Blättchen aus, während die in eine Röhre eingeschmolzene Mutterlauge derselben beim Erwärmen auf 50° Krystalle, welche nach dem Abkühlen, zwar langsam, jedoch vollständig wieder in Lösung übergingen, beim Erhitzen in siedendem Wasser aber eine in der Kälte nur zum Theil lösliche Fällung gab. Die Zusammensetzung des Salzes ergibt sich aus Nachfolgendem:

1. 0,8745 Grm. des zwischen Fliesspapier gut abgepressten Salzes verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,1050 Grm. H_2O .

2. 0,2645 Grm. desselben Salzes verloren unter denselben Bedingungen 0,0315 Grm. H_2O .

	Berechnet für		Gefunden:
	$(C_3H_5O_2)_2Zn + 2H_2O$:		1. 2.
H_2O	11,87	12,0	11,90 %.

1. 0,2555 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,0775 Grm. = 24,34 % Zn.

2. 0,3465 „ „ „ „ 0,1044 „ = 24,12 „ Zn.

Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2Zn = 24,34$ % Zn.

Die über 176° siedende Säure wurde in das Kalksalz verwandelt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung dieses Salzes im Exsiccator schieden sich Krystalle aus, welche ein ganz anderes Aussehen und nur halb soviel Krystallwasser,

¹⁾ Diese Salze sind aus einem bei derselben Temperatur siedendem Säurepräparat, welches bei einem früheren Oxydationsversuche gewonnen war, dargestellt.

²⁾ A. a. O.

als isopropylessigsäures Calcium hatten. Letzteres krystallisirt nämlich in langen, schönen, nadelartigen Krystallen, während das in Rede stehende Salz in zu Kugeln vereinigten kleinen Nadelchen und in undeutlich ausgebildeten Blättchen ausgeschieden war. Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, dass hier ein Gemenge von Isopropylessigsäure mit einer höher siedenden Säure vorlag, wurde das Calciumsalz wieder aufgelöst, die Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, der gewaschene Niederschlag von heissem Wasser aufgenommen, und die Lösung der fractionirten Krystallisation überlassen. Beim Glühen der einzelnen Fractionen des Silbersalzes, welche das Aussehen unreinen isopropylessigsäuren Silbers hatten, wurden folgende Resultate erhalten:

Berechnet für $C_5H_7AgO_2 = 52,17\%$ Ag.			
1.	0,1135 Grm. des Salzes	gaben 0,0592 Grm.	$= 52,07\%$ Ag.
2.	0,2378 „ „ „	0,1235 „	$= 51,93\%$ Ag.
3.	0,1409 „ „ „	0,0730 „	$= 51,80\%$ Ag.
Berechnet für $C_5H_9AgO_2 = 51,67\%$ Ag.			

Hiernach scheint die höher siedende Säure keine kohlenstoffreichere, sondern eine wasserstoffärmere, als Pentoylsäure zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie als Dimethylakrylsäure, deren Entstehung unter den gegebenen Bedingungen nicht befremden kann, da ja Möller¹⁾ dieselbe bei der Oxydation der Isopropylessigsäure durch Kaliumpermanganat erhalten hat, anzusprechen.

Die Fraction vom Siedep. 145° — 170° wurde in der Absicht, die darin vermuthete Isobuttersäure zu constatiren, untersucht. Da mir aus vorläufigen Versuchen bekannt war, dass diese Säure mit den Wasserdämpfen fast ebenso leicht wie Isopropylessigsäure, aber bedeutend leichter flüchtig als Propionsäure ist und dass dieselbe folglich von der letzteren am Besten durch Destillation der wässrigen Lösung, von der ersteren aber unter Benutzung der sehr erheblichen Differenz in der Löslichkeit der Silbersalze zu trennen ist, so wurde die Untersuchung in der folgenden Weise ausgeführt. Das Säuregemenge wurde in Wasser gelöst und von der Lösung ca. ein Drittel

¹⁾ Ann. Chem. 200, 202.

abdestillirt. Das Destillat wurde durch Erwärmen mit Silbercarbonat neutralisirt, wobei wegen Mangel an Wasser ein Theil der organischen Silbersalze ungelöst blieb. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung schieden sich Krystalle aus, unter denen mit Hilfe des Mikroskops die Anwesenheit von Silberisobutyrat sich erkennen liess. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit SO_4H_2 angesäuert und dann ein Drittel von derselben abdestillirt. Das Destillat wurde wiederum mit Silbercarbonat in der Wärme behandelt, wobei wieder ein Theil der organischen Salze ungelöst blieb, die Lösung der Silbersalze abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Es schieden sich dabei grosse, glänzende, für das gesuchte Salz so charakteristische, rechtwinklige Tafeln aus, denen aber Krystalle noch eines anderen Salzes, scheinbar nicht des Valerats, beigemischt waren. Infolge dessen wurde das Salz wieder aufgelöst, die Lösung mit der Mutterlauge vereinigt und hiervon von Neuem ein Drittel abdestillirt. Aus dem erhaltenen Destillate gelang es endlich vollkommen reines Silberisobutyrat in seiner charakteristischen Form zu gewinnen.

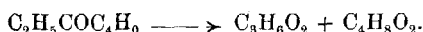
1. 0,1516 Grm. des Salzes gaben 0,0842 Grm. = 55,54 % Ag.
2. 0,2274 „ „ „ „ 0,1263 „ = 55,54 „ Ag.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2$ = 55,38 % Ag.

Die unter 120° siedende Fraction des Säuregemenges bestand selbstverständlich der Hauptsache nach aus Essigsäure. Um in derselben auch die Gegenwart von Propionsäure zu constatiren, wurde das Säuregemenge in Wasser gelöst, $\frac{3}{4}$ von der Lösung genau mit Soda neutralisirt, mit dem letzten Viertel vereinigt und destillirt. Das Destillat führte man in Natriumsalze und dann durch successive Destillation mit ungenügenden Mengen von Schwefelsäure u. s. f. in Silbersalze über. Die ersten Fractionen der Silbersalze krystallisirten beim Abkühlen der heissen Lösungen in den für Gemenge von Silberacetat und -propionat charakteristischen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten kleinen Nadeln, während die letzten Fractionen lange, glänzende Nadeln gaben, in keiner Fraction aber liess sich die Anwesenheit der Tafeln des Silberbutyrats, selbst unter dem Mikroskop, wahrnehmen.

				Berechnet für $C_3H_5AgO_2 = 59,66\%$ Ag.	
1.	0,2010	Grm. des Salzes	gaben	0,1235	Grm. = 61,4 % Ag.
2.	0,2056	" "	" "	0,1280	" = 62,2 % Ag.
3.	0,3188	" "	" "	0,2005	" = 62,7 % Ag.
4.	0,1708	" "	" "	0,1072	" = 62,7 % Ag.
5.	0,1500	" "	" "	0,0946	" = 63,06 % Ag.
6.	0,2671	" "	" "	0,1719	" = 63,35 % Ag.
				Berechnet für $C_2H_3AgO_2 = 64,67\%$ Ag.	

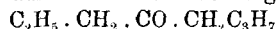
Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, dass auch das Aethylisobutylketon sich in zwei Richtungen oxydirt:



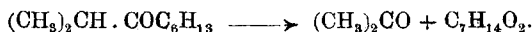
Bei diesem Keton überwiegt aber die zur Bildung der Isopropylessigsäure und Essigsäure führende Hauptreaction in weit grösserem Grade die Nebenreaction, bei welcher Isobuttersäure und Propionsäure entstehen, als in den übrigen uns bis jetzt bekannt gewordenen Fällen. Die anderen Oxydationsprodukte, Aceton und Dimethylakrylsäure(?), sind jedenfalls als secundäre Oxydationsprodukte der Valeriansäure und Isobuttersäure zu betrachten.

Anschliessend an die soeben mitgetheilte Untersuchung sei erwähnt, dass ich auch das Propylisobutylketon (aus dem Chloranhydrid der gewöhnlichen Valeriansäure und Zinkäthyl) vom Siedep. 154° — 156° (755 Mm.) oxydirt und unter den Oxydationsprodukten Isopropylessigsäure, Propionsäure, Aceton und Essigsäure constatirt habe. Da aber die Oxydation dieses Ketons nicht so eingehend, als das der vorliegenden Abhandlung gesteckte Ziel erheischt, studirt werden konnte, so halte ich es für unnöthig, hier eine ausführliche Beschreibung des Versuches¹⁾ zu geben.

¹⁾ Eine solche ist im Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 16, 668 enthalten. Mit diesem Keton ist wahrscheinlich das von Hartwig (dies. Journ. [2] 23, 449) aus dem „Weinöl“ abgeschiedene, bei 153° — 155° siedende und von ihm, weil es bei der Oxydation Valeriansäure und Propionsäure giebt, für Aethylamylketon angesprochene identisch. Sollten sich aber diese Ketone als isomere erweisen, so kann ihre Isomerie nur durch verschiedene Structur des Butyls bedingt werden, denn aus all dem Mitgetheilten folgt, dass die Bildung der Propionsäure und Pentoysäure als Hauptprodukte nur aus Ketonen von der allgemeinen Formel:



Das Verhalten bei der Oxydation des Aethylisobutylketons hat, wie wir gesehen haben, ergeben, dass auch die Regel 5 von Popoff hinfällig ist. Es erschien nun von grossem Interesse, die Richtigkeit der Regel 3 zu prüfen. Wegen des zahlreichen experimentellen Materials, auf welches sich diese Regel stützt, durfte zwar nicht bezweifelt werden, dass der in derselben formulirte Oxydationsgang wirklich stattfindet, aber nach all dem Mitgetheilten erschien die Annahme, derselbe sei der einzige, sehr unwahrscheinlich. Unter den hierher gehörenden Ketonen richtete ich mein Augenmerk zuerst auf solche, in denen das eine Radical ein primäres Normalalkyl, das andere aber ein secundäres ist. Von diesen sind, wie bereits erwähnt, nur zwei studirt worden, nämlich Isopropylhexylketon und Aethylisopropylketon, welche, wie einerseits Fuchs¹⁾, andererseits Pawloff²⁾ gezeigt haben, sich in der Richtung:



oxydiren. Aus den Untersuchungen der genannten Fachgenossen konnte aber nicht geschlossen werden, dass neben dieser Richtung die entgegengesetzte gar nicht statt findet, d. h. dass aus dem ersten Keton keine Capronsäure und Isobuttersäure entstehen und aus dem zweiten die letztere Säure nicht gebildet wird. Deshalb entschloss ich mich, die Oxydation des leichter zugänglichen von diesen beiden Ketonen, des Aethylisopropylketons, einem ausführlichen Studium zu unterwerfen.

Aethylisopropylketon. Zur Darstellung dieses Ketons wurde reine, von Kahlbaum bezogene, Isobuttersäure verwendet. Dieselbe siedete nach mehrmaligem Waschen mit wenig Wasser und darauf folgendem Trocknen über P_2O_5 bei 153° — 154° und lieferte mit Silbercarbonat vollkommen reines Silberisobutyrat.

0,3738 Grm. des Salzes: gaben 0,2069 Grm. = 55,35 % Ag; berechnet 55,38 % Ag.

Das Chlorid dieser Säure siedete bei 92° — 93° und wurde zu der Reaction im Verhältnisse von 1,5 Mol. auf 1 Mol. Zink-

möglich ist, während die Ketone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ als Hauptprodukte Hexoxylsäuren und Essigsäure geben müssen.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

äthyl verwendet. Die Ausbeute des Ketons war der theoretischen fast gleich und der Reactionsverlauf ein so reiner, dass von den 90 Grm. Rohprodukt schon bei der ersten Destillation 86 Grm. innerhalb eines halben Grades übergingen.

Aethylisopropylketon siedet bei $113,75^{\circ}$ — 114° (745 Mm.), während Pawloff den Siedep. 117° — 119° beobachtet hat; das spec. Gew. ist bei $0^{\circ} = 0,830$; bei 18° auf Wasser bei 0° bezogen $= 0,814$.

0,3215 Grm. des Substanz gaben 0,8492 Grm. CO_2 u. 0,3490 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	72	72,04 %
H	12	12,06 „

Die Oxydation wurde mit 41 Grm. Keton und mit soviel Chromsäuregemisch, dass auf 1 Mol. Keton 2,5 Atom Sauerstoff zur Einwirkung kamen, ausgeführt. Die entstandenen Säuren wurden, wie beim Aethylpropylketon, in die Isobutyl-ester umgewandelt, und diese der systematischen fractionirten Destillation unterzogen. Aus 51 Grm. Rohprodukt erhielt ich schliesslich die folgenden Fractionen:

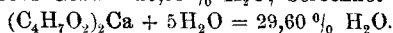
1.	146° — 150°	. . .	4 Grm.
2.	138° — 146°	. . .	4 „
3.	136° — 138°	. . .	19 „
4.	120° — 136°	. . .	7 „
5.	115° — 120°	. . .	7 „
6.	bis 115°	. . .	7 „
			48 Grm.

Die Fraction 1 liess sich als Isobutylisobutyrat, welches nach Grünzweig¹⁾ bei 144° — 147° und nach Urech²⁾ bei 148° — 150° siedet, erkennen. Die Verseifung des Esters wurde mit Kalkmilch ausgeführt, das überschüssige Kalkhydrat durch CO_2 entfernt, und die Kalksalzlösung zuerst auf dem Wasserbade concentrirt, sodann im Exsiccator verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle mussten mehrmals umkrystallisirt werden, bis es gelang, das Salz in langen, prismatischen Nadeln, welche sich wie dem Aussehen, so auch dem Wasser- und Kalkgehalt nach, als reines Isobutyrat erwiesen, zu gewinnen.

¹⁾ Ann. Chem. **162**, 213.

²⁾ Ber. **13**, 1693.

1. 0,4535 Grm. des zwischen Fliesspapier abgepressten Salzes verloren bei 100° 0,1312 Grm. = 28,93 % H₂O; berechnet für



2. 0,3200 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2025 Grm. CaSO₄ = 18,59 % Ca; berechnet 18,69 % Ca.

Das von der Analyse zurückgebliebene Salz wurde durch Silbernitrat in das in grossen, glänzenden Tafeln krystallisierende Silbersalz übergeführt.

1. 0,3202 Grm. des Salzes gaben 0,1770 Grm. = 55,27 % Ag.

2. 0,2550 „ „ „ „ 0,1415 „ = 55,49 „ Ag.

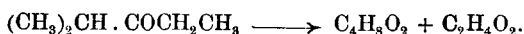
Berechnet für C₄H₇AgO₂ = 55,38 % Ag.

Dass in der Fraktion vom Siedep. 136°—138° Isobutylpropionat und in der Fraction vom Siedep. 115°—120° Isobutylacetat vorlagen, braucht wohl nicht noch besonders erwähnt zu werden. Ausser den Säuren erhielt man noch ca. 10 Grm. Aceton und 3 Grm. des der Oxydation entgangenen Ketons, welche durch Natriumbisulfidlösung von einander getrennt wurden.

Aethylisopropylketon oxydirt sich also gleichfalls in zwei Richtungen: bei der Hauptrichtung wird von dem Carbonyl zufolge der Regel 3 das secundäre Alkyl abgespalten:



bei der anderen hingegen das primäre:



Es bleibt nur noch zu untersuchen, ob der zweifache Reactionsverlauf auch bei solchen Ketonen, bei denen das eine Radical Methyl, das andere aber ein primäres Alkyl ist, statt findet. Nach den bisher gesammelten Erfahrungen war ein solcher vornehmlich beim Methylisobutylketon zu erwarten, da von allen primären in den Ketonen mit dem Carbonyl verbundenen Alkylen des Isobutyl, wie wir gesehen haben, am wenigsten oxydabel ist.

Methylisobutylketon wurde nach Frankland¹⁾ durch Verseifen des Isopropylacetessigäthers als eine bei 115,5° (745 Mm.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. bei 0° = 0,8195, bei 19° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,8034, gewonnen.

¹⁾ Ann. Chem. 145, 83. Frankland giebt den Siedep. 114° (758 Mm.) und das spec. Gew. bei 0° = 0,81892 an.

0,3344 Grm. der Substanz gaben 0,8832 Grm. CO_2 u. 0,3650 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,00	72,00 %
H	12,00	12,13 „

Nach erschöpfter Oxydation, zu der 45 Grm. Keton verwendet wurden und welche von einer erheblichen Kohlensäureentwicklung begleitet war, wurden ca. 14 Grm. neutralen Oels erhalten, welches durch fractionirte Destillation in eine geringe Menge Acetons vom Siedep. 55° – 60° und in bei 114° – 116° siedendes Methylisobutylketon sich trennen liess. Die Säuren wurden als Isobutylester getrennt, wobei ich aus etwa 50 Grm. Rohprodukt die folgenden Fractionen erhalten habe:

1.	165° – 170°	. . .	2,5	Grm.
2.	150° – 165°	. . .	5,5	„
3.	145° – 150°	. . .	13	„
4.	120° – 145°	. . .	10	„
5.	115° – 120°	. . .	9	„
6.	bis 115°	. . .	7	„
				<hr/> 47 Grm.

Von diesen Fractionen wurden nur die erste und dritte weiter untersucht, da die Zusammensetzung der fünften keinem Zweifel unterliegen konnte. Die Verseifung derselben geschah durch Erwärmen mit weingeistiger Natronlauge. Die Natriumsalze wurden in der schon so oft erwähnten Weise in Silbersalze übergeführt, wobei die aus der Fraction vom Siedep. 165° bis 170° erhaltenen als isopropylessigsäures Silber und die aus der anderen Fraction als Silberisobutytrat, wie der krystallinischen Form, so auch der Zusammensetzung nach, erkannt wurden.

Fraction 1.

1.	0,1921	Grm. des Salzes gaben	0,0993	Grm. = 51,69 % Ag.
2.	0,1661	„ „ „ „	0,0863	„ = 51,95 „ Ag.
3.	0,2006	„ „ „ „	0,1040	„ = 51,84 „ Ag.
4.	0,5324	„ „ „ „	0,2773	„ = 51,08 „ Ag.
				<hr/> Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{AgO}_2$ = 51,67 % Ag.

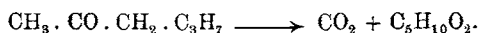
Fraction 3.

1.	0,5324	Grm. des Salzes gaben	0,2903	Grm. = 54,52 % Ag.
2.	0,6842	„ „ „ „	0,3748	„ = 54,77 „ Ag.
3.	0,5570	„ „ „ „	0,3070	„ = 55,11 „ Ag.
4.	0,3022	„ „ „ „	0,1664	„ = 55,06 „ Ag.
5.	0,2570	„ „ „ „	0,1444	„ = 55,79 „ Ag.
				<hr/> Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2$ = 55,38 % Ag.

Aus der Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ist zu schliessen, dass auch Methylisobutylketon nicht genau der Regel 3 folgt, da es sich gleichfalls in zwei Richtungen oxydirt. Die eine, Hauptrichtung, führt zu Isobuttersäure und Essigsäure:



die andere, untergeordnete, zu Isopropylessigsäure und Ameisensäure (resp. CO_2):



Methylisoamylketon wurde bereits von Popoff, welcher reine Oxydationsprodukte aus Valeriansäure und Essigsäure bestehend gefunden, studirt. Da aber Popoff bloss 5 Grm. Keton oxydirt hat und deshalb die Isobutylessigsäure, welche bei der anderen Reactionsrichtung in geringer Menge sich gebildet haben dürfte, übersehen konnte, so sah ich es für angezeigt an, seinen Versuch in grösserem Maassstabe zu wiederholen.

Das nöthige Keton vom Siedep. $144^\circ - 144,5^\circ$ (752 Mm.) bereitete ich mir durch Verseifung des Isobutylacetessigäthers (Siedep. $210^\circ - 220^\circ$).

0,2435 Grm des Ketons gaben 0,6577 Grm. CO_2 u. 0,2736 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,68	73,66 %
H	12,28	12,48 „.

Zur Oxydation wurden 45 Grm. Keton ($143^\circ - 144,5^\circ$), von denen ca. 12 Grm. zurückerhalten waren, genommen. Dem rückständigen Keton war auch diesmal in geringer Menge Aceton ($55^\circ - 62^\circ$) beigemengt. Die entstandenen Säuren wurden in Natriumsalze übergeführt, und die wässrige Lösung derselben durch Schwefelsäure zersetzt. Die aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben, über P_2O_5 entwässert und wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, wobei etwa 11 Grm. vom Siedep. $170^\circ - 176^\circ$ und eine ca. 1,5 Grm. betragende, deutlich nach Capronsäure riechende Fraction, welche zwischen $176^\circ - 190^\circ$ (Isobutylessigsäure¹⁾) siedet bei $198,6^\circ$ bis $199,8^\circ$ überging, sich abscheiden liessen.

¹⁾ Rohn, Ann. Chem. 190, 309.

Da die vorliegende Untersuchung den einzigen Zweck hatte, die Bildung der Isobutylelessigsäure zu constatiren — die übrigen Oxydationsprodukte sind ja schon von Popoff untersucht worden —, so wurde weiter nur die höchst siedende Fraction verarbeitet. Zuerst wurde versucht, die Isobutylelessigsäure in der Form des Calciumsalzes abzuscheiden; da aber die Scheidung nicht gelingen wollte, so wurde das zuerst auskrystallisirte Calciumsalz, welches dem Aussehen nach vom isopropylelessigsaurem Calcium völlig verschieden war, wieder aufgelöst und durch Silbernitrat in das Silbersalz umgewandelt. Der gut ausgewaschene Niederschlag des Silbersalzes wurde von viel heissem Wasser aufgenommen, und die Lösung der Krystallisation überlassen. Die einzelnen ausgefallenen Silber-salzfractionen wurden analysirt:

Berechnet für $C_5H_{11}AgO_2 = 48,43\% \text{ Ag.}$			
1.	0,2723 Grm. des Salzes gaben	0,1356 Grm. =	49,79 % Ag.
2.	0,0867 „ „ „ „	0,0433 „ =	49,90 „ Ag.
3.	0,0888 „ „ „ „	0,0450 „ =	50,67 „ Ag.
Berechnet für $C_5H_9AgO_2 = 51,67\% \text{ Ag.}$			

Ogleich es mir nun misslungen ist, die Isobutylelessigsäure oder ihre Salze in vollkommen reinem Zustande abzuscheiden, so darf doch wohl kaum bezweifelt werden, dass die Anwesenheit gerade dieser Säure die Erhöhung der Siedetemperatur der Isopropylelessigsäure und die Erniedrigung des Metallgehalts ihrer Silbersalze hervorgerufen hat. Es kann also angenommen werden, dass auch Methylisoamylketon nicht ausschliesslich in einer, schon von Popoff beobachteten Richtung, sondern auch in der entgegengesetzten, zu der Isobutylelessigsäure führenden, oxydirt wird.

Wir haben soeben gesehen, dass bei der Oxydation des letzteren Ketons die zur Bildung von Nebenprodukten führende Reactionsrichtung in einem sehr untergeordneten Grade stattfindet. Zieht man dies und den Umstand, dass in den meisten Fällen der Oxydation solcher Ketone, in denen das eine Radical Methyl und das andere ein primäres Normalalkyl ist, bloss 2—3 Grm. zur Reaction genommen wurden, in Betracht, so kann es nicht befremden, dass keiner von den vielen Forschern, welche auf diesem Felde gearbeitet haben, die Produkte der

Nebenreaction beobachtet hat. In grösserem Maassstabe ist bis jetzt die Oxydation nur weniger Ketone ausgeführt worden, so des Methylbutylketons von Erlenmeyer und Wanklyn¹⁾, des Methylhexylketons von Schorlemmer²⁾, des Methylnonylketons von Fittig und Giesecke³⁾ und endlich der hierhergehörenden hochmolekularen Ketone von F. Krafft.⁴⁾ Andeutungen einer Nebenreaction finden sich bloss beim Methylbutylketon und Methylnonylketon vor. Von dem aus dem ersteren von diesen beiden Ketonen entstandenen Säuregemenge sagen Erlenmeyer und Wanklyn zwar aus, dass dieses bis auf den letzten Tropfen bis 160° überdestillirte, aber sie haben auch beobachtet, dass die Fraction vom Siedep. 150°—160° bei Wasserzusatz sich unter Ausscheidung öligler Tropfen trübte. Diese Eigenschaft kommt nun, wie bekannt, der Buttersäure nicht zu, wohl aber der Valeriansäure und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass diese Säure sich unter den Oxydationsprodukten, wenn auch in geringer Menge, befand. Ebenso hat F. Krafft⁵⁾ gezeigt, dass die von Giesecke aus dem Rautenöl erhaltene Pelargonsäure keine reine Verbindung war, also möglicher Weise eine Beimengung von Caprinsäure enthalten haben konnte. Um mich von der Richtigkeit dieser Muthmassungen zu vergewissern, habe ich die Oxydation des einen von diesen Ketonen, des Methylbutylketons, wiederholt.

Methylbutylketon wurde durch Verseifen des Propylacetessigäthers (Siedep. 210°—212° bei 749 Mm.) als eine constant bei 127°—127,5° (755 Mm.) siedende Flüssigkeit, welche sich in jeder Hinsicht mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Methylbutylcarbinol (aus Mannit) dargestellten Präparate identisch erwies, erhalten. Die Oxydation wurde mit 31 Grm. Keton in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, und die Säuren in Isobutylester übergeführt. Bei der fractionirten Destillation der letzteren gelang es, einen, wenn auch geringen, ca. 1,5 Grm. betragenden Antheil, welcher über 160° siedete, während der Siedepunkt des Isobutylbutyrats bei ca.

¹⁾ Ann. Chem. 135, 144.

²⁾ Das. 147, 222.

³⁾ Z. Chem. 1870, S. 428.

⁴⁾ Ber. 12, 1664 u. 1668; 15, 1709.

⁵⁾ Das. 15, 1709.

157° liegt, abzuschcheiden. Diese Fraction wurde verseift und dann in der üblichen Weise (Destillation der Natriumsalzlösung mit SO_4H_2 u. s. f.) in 5 Fractionen Silbersalz verwandelt.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{AgO}_2 = 51,67\%$ Ag.				
1.	0,1046	Grm. des Salzes	gaben	0,0564 Grm. = 53,8 % Ag.
2.	0,1068	„ „ „	„	0,0581 „ = 54,4 „ Ag.
3.	0,1244	„ „ „	„	0,0679 „ = 54,5 „ Ag.
4.	0,1294	„ „ „	„	0,0704 „ = 54,4 „ Ag.
5.	0,0673	„ „ „	„	0,0369 „ = 54,8 „ Ag.
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2 = 55,38\%$ Ag.				

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass der Buttersäure eine kohlenstoffreichere Säure, und diese kann wohl kaum eine andere als normale Valeriansäure gewesen sein, beigemischt war. Es schien nun interessant, die Oxydation dieses Ketons noch unter den von Krafft bei den hochmolekularen Ketonen eingehaltenen Bedingungen auszuführen. Deshalb wurde ein Chromsäuregemisch aus 60 Grm. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 90 Grm. SO_4H_2 und 90 Grm. Wasser bereitet und bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt. Alsdann wurde zu demselben 20 Grm. Keton hinzugegeben, wonach sofort eine Selbsterwärmung, welche durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser gemässigt wurde, eintrat. Nachdem die Selbsterwärmung aufgehört hatte, wurde das Reaktionsgemisch anfangs ganz vorsichtig, zuletzt während 3 Stunden bis zum Sieden erhitzt, wonach dasselbe eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Die Natriumsalze der zuerst überdestillirten Säuren wurden wie im vorhergehenden Versuch in die Silbersalze verwandelt und diese analysirt:

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{AgO}_2 = 51,67\%$ Ag.				
1.	0,0790	Grm. des Salzes	gaben	0,0420 Grm. = 53,1 % Ag.
2.	0,1558	„ „ „	„	0,0840 „ = 53,9 „ Ag.
3.	0,1517	„ „ „	„	0,0818 „ = 53,9 „ Ag.
4.	0,1450	„ „ „	„	0,0783 „ = 54,0 „ Ag.
5.	0,2032	„ „ „	„	0,1104 „ = 54,3 „ Ag.
6.	0,1069	„ „ „	„	0,0590 „ = 55,1 „ Ag.
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2 = 55,38\%$ Ag.				

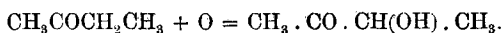
Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass nach fleissigem Suchen Beimengungen von höhermolekularen Säuren zu den normalen Oxydationsprodukten sich auch in den schönen Oxy-

dationsversuchen von F. Krafft¹⁾ mit den kohlenstoffreichen Ketonen finden lassen werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich unter den Produkten der mit 60 Grm. Methyläthylcarbinol ausgeführten Oxydation nur Essigsäure und keine Propionsäure nachweisen konnte. Ebenso ist es mir misslungen, unter den Oxydationsprodukten des Methylsecundärbutylketons²⁾ (Siedep. 117°—118° bei 765 Mm.) die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Säure als Essigsäure mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Gehen wir nun zu der Besprechung der Resultate der in dieser Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über und wenden uns vor Allem den Ansichten zu, welche hinsichtlich des Mechanismus der Oxydation zur Geltung kommen können.

Der erste Versuch, den Oxydationsgang der Ketone zu interpretiren, rührt von Popoff her, welcher in der in russischer Sprache im Jahre 1869 erschienenen Abhandlung „Ueber die Oxydation einatomiger Ketone“ sich hierüber in folgender Weise geäussert hat: „Das Keton geht unter dem Einflusse des Oxydationsmittels zuerst in ein Oxyketon über, welches dann in 1 Mol. Säure und 1 Mol. Aldehyd gespalten wird. So kann man z. B. annehmen, dass bei der Oxydation des Methyläthylketons das eine Wasserstoffatom des Aethyls in ein Hydroxyl umgewandelt wird:



Das entstandene Keton erleidet dann unter dem Einflusse des Oxydationsmittels eine Spaltung, wobei die abgespaltene Gruppe CH_3CO das Hydroxyl des anderen Bruchstücks addirt und so zu Essigsäure wird, während in den Rest $\text{CH} \cdot \text{CH}_3$

¹⁾ A a O

²⁾ Dieses Keton wurde durch Verseifen des Methyläthylacetessigäthers dargestellt. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit, hat einen an Aethylisopropylketon erinnernden Geruch und das spec. Gew. bei 0° = 0,831, bei 24° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,811. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Daten:

0,2572 Grm. der Substanz gaben 0,6800 Grm. CO_2 u. 0,2815 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,00	72,10 %
H	12,00	12,16 „

zugleich ein Sauerstoffatom eintritt, wodurch 1 Mol. Aldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$ gebildet wird . . .“

Später ist Popoff von dieser Ansicht abgekommen und hat sich im Jahre 1872¹⁾ über den Oxydationsverlauf in der Weise ausgesprochen, dass von dem Oxydationsmittel das Carbonyl und eines der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome gleichzeitig angegriffen werden, weshalb zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen eine Spaltung erfolgt. Diese Ansicht scheint jetzt die allgemein getheilte zu sein (so sieht z. B. Glücksmann²⁾ in der von ihm beobachteten interessanten Bildung der Trimethylbrenztraubensäure bei der Oxydation des Pinalins eine Ausnahme von der Popoff'schen Oxydationsregel, ebenso ist Claus³⁾ der Ansicht, dass die Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Ketonsäuren eine specielle Eigenschaft gewisser fettaromatischer Ketone ist); da jedoch dieselbe in einer unbestimmten Form ausgedrückt ist, so wird sie von verschiedenen Seiten in verschiedener Weise aufgefasst. Goldstein⁴⁾ nimmt z. B. an, es bestände die Oxydation der Ketone in der Einschiebung eines Sauerstoffatoms zwischen das Carbonyl und das eine mit ihm verbundene Radical, wodurch Ester entstehen sollen: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}' + \text{O} = \text{R} \cdot \text{COOR}'$. Buchka und Irish⁵⁾ scheinen anderseits der Ansicht zu sein, dass die Spaltung der Oxydation vorangeht, wie dies aus ihrer Auffassung der Oxydation des Acetophenons durch alkalische Lösung des Ferricyankaliums, „das Acetophenon werde nach der »Popoff'schen Regel« gespalten, der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd (?), die Methylgruppe aber zu CO_2 oxydirt“, zu schliessen ist. Diese beiden Interpretationen Goldstein's und Buchka's-Irish's entbehren aber der thatsächlichen Begründung und stehen ausserdem in einem schroffen Widerspruche mit allem dem über das Wesen der Oxydationsprocesse bis jetzt Bekanntgewordenen.

In ganz anderem Lichte erscheint mir dagegen die erste, etwas modificirte, Anschauung Popoff's und habe ich derselben

¹⁾ Ann. Chem. 161, 300.

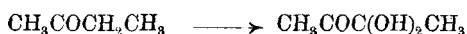
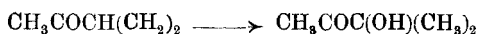
²⁾ M. f. Chem. 10, 781.

³⁾ Dies. Journ. [2] 41, 396.

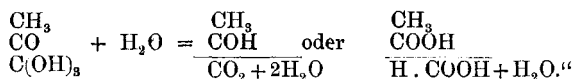
⁴⁾ Journ. d. russ.- phys.-chem. Gesellsch. 12, 204.

⁵⁾ Ber. 20, 392.

bereits im Jahre 1884 vor allen anderen den Vorzug geben zu müssen geglaubt, indem ich meine Auffassung des Oxydationsganges der Ketone in folgender Weise niederlegte¹⁾: „Bei der Oxydation der Ketone werden voraussichtlich die Wasserstoffatome des einen mit dem Carbonyl direct verbundenen Kohlenwasserstoffrestes hydroxylirt, wobei Oxyketone und Hydrate der Diketone und Ketonsäuren entstehen:



Die Oxydationsprodukte²⁾ erleiden dann einen Hydratationsprocess und werden in Folge dessen an den Bindungsstellen der oxydirten Kohlenstoffatome gespalten, z. B.:



Damals, als ich diese aus der allgemeinen Vorstellung des Oxydationsprocesses als eines Hydroxyilirungsprocesses abgeleitete Auffassung niederschrieb, konnte ich dieselbe durch keine directen thatsächlichen Belege stützen, seitdem sind aber mehrere äusserst interessante Abhandlungen erschienen, welche die Richtigkeit derselben bestätigen. Bereits einige Monate nach der Publication meiner Arbeit hat Peter³⁾ Acetothiënon durch Oxydation in Thiënylglyoxylsäure übergeführt; bald darauf haben Claus und Wollner⁴⁾ verschiedene fettaromatische

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 16, 712—714.

²⁾ Eine andere Auffassung der Bildung dieser Produkte bestände in der Annahme, dass die Ketone, ähnlich den Ketonsäuren, wie Acetessigsäure, Lävulinsäure und dergl. Verbindungen, ausser der normalen noch in einer labilen Form, als ungesättigte Alkohole existiren können und als solche sich oxydiren. Dann würde man z. B. für Aethylpropylketon die labilen Formen

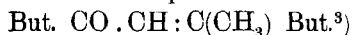
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ haben. Bei der Oxydation würden sie durch Addition von $2(\text{OH})$ in

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_7$ übergehen und dann als solche sich zu Diketonen oxydiren oder durch Hydratation direct in 2 Mol. Aldehyd spalten, wobei aus der ersten Form 2 Mol. Propylaldehyd und aus der zweiten 1 Mol. Acetaldehyd und 1 Mol. Buttersäurealdehyd entstehen würden.

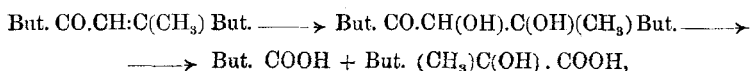
³⁾ Ber. 18, 539.

⁴⁾ Das. S. 1856.

Ketone zu Ketonsäuren von dem gleichen Kohlenstoffgehalt oxydirt; etwa zwei Jahre später erschienen die Untersuchungen von Buchka und Irish¹⁾ und neuerdings die oben erwähnten Untersuchungen von Glücksmann. Buchka und Irish einerseits, Glücksmann andererseits interpretiren zwar die Entstehung der Ketonsäuren in einer anderen Weise als ich, aber ihre Auffassungen erscheinen wenig wahrscheinlich. Die von Buchka und Irish vorgebrachte Erklärung der Entstehung von Phenylglyoxylsäure bei der Oxydation des Acetophenons durch Ferricyankalium kann nämlich, nachdem diese Säure von Glücksmann²⁾ aus demselben Keton durch alkalische Permanganatlösung gewonnen worden ist, wohl nicht mehr aufrecht erhalten werden und ist der Benzaldehyd für ein Spaltungsprodukt der genannten Ketonsäure anzusehen. Was aber die Ansicht Glücksmann's anbetrifft, welcher bei der Oxydation des Pinakolins zu Trimethylbrenztraubensäure die intermediäre Entstehung des Condensationsprodukts



voraussetzt, so ist dagegen einzuwenden, dass Pinakolin keine besondere Neigung zur Condensation hat und dass bei der Oxydation eines solchen Condensationsproduktes neben Trimethyllessigsäure eine Oxysäure entstehen müsste:



weil Pinner bei der Oxydation des Mesityloxyds durch Kaliumpermanganat Oxyisobuttersäure⁴⁾ erhalten hat. Ich selbst war bei der Aufsuchung passender Versuchsobjecte zur Stützung meiner Anschauung weniger glücklich, als die genannten Fachgenossen und habe viel Zeit und Mühe verloren, ohne entscheidende Resultate erhalten zu haben. Ich war nämlich bestrebt, Aethylisopropylketon zu dem correspondirenden Ketol $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.C(OH)(CH}_3\text{)}_2$ zu oxydiren und habe auch in der That, wie bereits mitgetheilt wurde⁵⁾, aus demselben durch alkalische Permanganatlösung eine hauptsächlich zwischen 150° — 160°

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Mon. f. Chem. 11, 246.

³⁾ But. bedeutet tertiäres Butyl.

⁴⁾ Ber. 15, 591.

⁵⁾ Das. 18, 2269.

siedende Flüssigkeit erhalten, die Ausbeute war aber eine so unerquickliche, dass auf die Fortsetzung der Untersuchung Verzicht geleistet werden musste. Andeutungen auf die Entstehung von Diketonen bei der Oxydation der Ketone durch Chromsäuregemisch glaube ich aber in Folgendem sehen zu dürfen. Bei der Darstellung der Ketone, besonders der kohlenstoffreicheren, wie des Aethylhexylketons und Propylhexylketons, durch Oxydation der correspondirenden Alkohole habe ich dieselben als intensiv gelbgefärbte Flüssigkeiten erhalten und diese Färbung verschwand beim Schütteln der Ketone mit Natronlauge. Damals wusste ich mir diese Erscheinung nicht zu erklären, jetzt aber, nachdem uns Pechmann¹⁾ die Diketone kennen gelehrt hat, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die gelbe Färbung durch anwesende Diketone²⁾, welche unter dem Einflusse der Natronlauge bekanntlich entfärbt werden, verursacht wurde.

Schliesslich mag noch hervorgehoben sein, dass, meiner Ansicht nach, die Hydroxylierung aller Wasserstoffatome, welche an dem einen von den beiden, dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatomen fixirt sind, nicht auf einmal vor sich geht, sondern dass zuerst z. B. aus Aceton das Ketol entsteht, aus diesem dann Ketoaldehyd (resp. dessen Hydrat) und aus dem letzteren endlich die Ketonsäure, resp. das Hydrat derselben. Die Ketone oxydiren sich also direct nur zu Ketolen und die Verbindungen, welche man jetzt als Oxydationsprodukte der Ketone bezeichnet, sind, streng genommen, als weitere Oxydationsprodukte der Ketole aufzufassen.

Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass die Hydroxylierung, in einigen Fällen, bei der Bildung des Ketols, obgleich dessen Structur die weitere Oxydation zu Diketon oder Ketoaldehyd zulässt, stehen bleibt und das Ketol direct durch Hydratation

¹⁾ Ber. 21, 1411; 22, 2115.

²⁾ An dieser Stelle mag noch erwähnt werden, dass bei der Destillation der Natriumsalzlösungen der aus Ketonen gewonnenen Säuren mit SO_4H_2 in allen Fällen mit den Wasserdämpfen feste, krystallinische Verbindungen übergingen. Die Verbindung aus Methylisobutylketon schmolz bei 46° , diejenige aus Methylbutylketon bei 49° – 50° und aus Methylpropylketon bei 43° – 44° . Die Menge derselben war aber äusserst gering, so wurden z. B. aus 30 Grm. Methylisobutylketon bloss 0,035 Grm. erhalten. Sollten dieselben nicht vielleicht Derivate der Diketone oder Ketole sein?

gespalten wird. Das soeben Ausgesprochene gehört jedoch zu den Details der Sache, auf deren Besprechung zur Zeit nicht weiter eingegangen werden kann, und deshalb glaube ich vorläufig den Oxydationsgang der Ketone in der folgenden allgemeinen Weise formuliren zu dürfen:

In einem Ketonmolekül werden bei der Oxydation die Wasserstoffatome welche mit dem einen von den dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatom verbunden sind, durch Hydroxyle ersetzt. Die Moleküle der entstandenen Hydroxylverbindungen können dann in Folge der von Oxydation begleiteten Hydratation an der Bindungsstelle der beiden oxydirten Kohlenstoffatome eine Spaltung erleiden, wodurch zwei Moleküle aliphatischer Säuren, oder ein Molekül der letzteren neben einem Molekül Keton, entstehen.

Aus dieser Auffassung folgt, dass, wenn von den beiden an dem Carbonyl lagernden Kohlenstoffatomen bloss das eine hydrogenisirt ist, nur dieses hydroxylirt, resp. abgespalten, werden kann. Dieser Schluss findet bekanntlich in der Oxydation der Pinakoline und solcher fettaromatischen Ketone, in denen der Rest C_6H_5CO enthalten ist, eine vollständige Bestätigung. Ausserdem wird er dadurch bestätigt, dass Ketone, in welchen keines von den dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen hydrogenisirt ist, sich in ganz anderer Weise oxydiren. So liefern z. B., wie Zincke und Placuda¹⁾ gezeigt haben, o- und p-Tolylphenylketone $C_6H_5COC_6H_4CH_3$ die entsprechenden Benzoylbenzoësäuren $C_6H_5CO.C_6H_4COOH$.

Andererseits haben wir aus der vorliegenden Abhandlung kennen gelernt, dass solche gemischte Ketone, in welchen beide am Carbonyl befindliche Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, in der Regel sich in zwei Richtungen oxydiren, resp. spalten, so dass bei der Oxydation der meisten, wenn nicht aller gemischter Ketone eine Haupt- und eine Nebenreaction stattfindet. Diese Beobachtung steht nicht vereinzelt da; sie scheint vielmehr bloss ein specieller Fall einer bei der Oxydation der Ketonsäuren, Oxyketone, der mehrsäurigen Alkohole und dergl. Verbindungen allgemein statthabenden Regel zu sein. So hat z. B. Tollens²⁾ die Lävulinsäure durch Salpetersäure einer-

¹⁾ Ann. Chem. **161**, 108 und Ber. **6**, 906.

²⁾ Ber. **12**, 334.

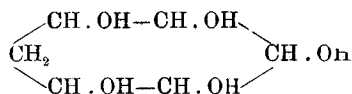
seits zu CO_2 und Bernsteinsäure, andererseits zu Essigsäure und die Spaltungsprodukte der Malonsäure (Oxalsäure und CO_2) oxydirt. E. Fischer und Tafel¹⁾ haben gezeigt, dass die durch Oxydation mit Bromwasser aus Bleiglycerat entstehende Glycerose ein Gemenge von Dioxyceton und dem Glycerinaldehyd ist. E. Fischer und Hirschberg²⁾ haben bei der Oxydation des Mannits ausser der von Dafert beobachteten Lävulose auch die Bildung des entsprechenden Aldehydalkohols, der Mannose, nachgewiesen. Aus den Untersuchungen Kiliani's und C. Scheibler's³⁾ ist zu ersehen, dass die Oxydation der Sorbinose in zwei Richtungen verläuft, indem einerseits Trioxylglutarsäure (und CO_2), andererseits Weinsäure und Oxalsäure gebildet werden.

Aus der oben entwickelten Auffassung des Wesens der Oxydationsreaction folgt, dass der Verlauf derselben bei den gemischten Ketonen von der, unter den gegebenen Oxydationsbedingungen, den beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen eigenen relativen Oxydationsfähigkeit abhängig ist. Ist der Unterschied der letzteren in einem Keton sehr gross, so verläuft die Oxydation fast ausschliesslich in einer Richtung, ist er aber gering, so herrscht auch die Hauptreaction nur in

¹⁾ Ber. 21, 2634 und 22, 1106.

²⁾ Das. 22, 365.

³⁾ Das. 21, 3276. (Beiläufig sei bemerkt, dass die Bildung der geringen Menge Schleimsäure aus Quercit bei der Oxydation mit Salpetersäure, welche Kiliani und Scheibler (Ber. 22, 517) beobachtet haben und welche ihnen mit der Formel Kanonnikoff's:



„schwer vereinbar erscheint“, nach all dem Ausgesagten im Gegentheil, ganz gut mit dieser Formel vereinbar ist und ausserdem der Bildung von Glycolsäure aus Propylenglycol und der Oxybuttersäure aus symm. Methyläthyläthylenglycol bei der Oxydation mit Salpetersäure an die Seite zu stellen ist, da auch in diesen letzten Fällen von dem Oxydationsmittel eine hydroxylfreie Gruppe — CH_3 — getroffen wird, während die eine von den hydroxylirten intact bleibt, welche Erscheinung von Hantzsch (Ann. Chem. 222, 65) in einer sehr sinnreichen Weise erklärt worden ist.

geringem Grade vor und es werden in beiden Richtungen naheliegende Ketonmengen oxydirt.

Die relative Oxydationsfähigkeit besagter Kohlenstoffatome wird ihrerseits, wie es sich aus dem im experimentellem Theil dieser Arbeit Mitgetheiltem ergibt, bei gleichen Oxydationsbedingungen 1. durch die Anzahl der Wasserstoffatome und 2. durch die Natur der Radicale, mit welchen sie verbunden sind, bedingt.

Um den Einfluss des zweiten von diesen beiden Factoren kennen zu lernen, sind selbstverständlich solche Ketone zu wählen, in denen der Grad der Hydrogenisation der beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome der gleiche ist. Dieser Anforderung entsprechen Ketone von der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2COCH_2R'$, in denen an dem Carbonyl zwei mit Radicalen verschiedener Grösse und Structur verbundene Methylengruppen angelagert sind. Wenn wir vorläufig die Structur der Radicale bei Seite lassen und nur solche Ketone beachten, in welchen die Methylengruppen mit Radicalen gleicher Structur, aber verschiedener Grösse verbunden sind, so gelangen wir zu dem Schlusse, 1. dass von diesen beiden Gruppen die mit dem kohlenstoffärmeren Radical verbundene stets oxydabler ist.

Dieser Satz folgt aus dem Oxydationsverlauf des Aethylpropylketons, Aethylhexylketons und Propylhexylketons, denn bei der Hauptreaction wird in diesen Ketonen das mit dem kohlenstoffärmeren Alkyl verbundene Methylen abgespalten.

Aus dem Verhalten bei der Oxydation der beiden zuerst genannten Ketone kann ausserdem noch der nachstehende Satz 2 gefolgert werden: „Eine Methylengruppe ist desto oxydabler, je kleiner das mit ihr verbundene und je grösser das mit der anderen in Verbindung stehende Alkyl ist.“ In diesen Ketonen ist nämlich die eine Methylengruppe in beiden Fällen mit Methyl, die andere aber im Aethylpropylketon mit Aethyl und im Aethylhexylketon mit Pentyl verbunden. Das Studium der Oxydation besagter Ketone hat nun aber ergeben, dass bei dem ersteren das mit dem kleineren Alkyl verbundene Methylen in geringerem Masse abgespalten wird, als bei dem zweiten, denn bei jenem ist das Verhältniss der Hauptreaction zu der Nebenreaction etwa 2:1, bei diesem aber ca. 3:1.

Endlich kann aus denselben experimentellen Belegen noch der folgende Satz 3 abgeleitet werden: „Die Differenz in der Grösse kohlenstoffarmer Radicale übt auf die relative Oxydationsfähigkeit besagter Gruppen einen schärferen Einfluss aus, als bei kohlenstoffreicheren.“ Wenn wir nämlich in das Diäthylketon zwischen das eine Methyl und das mit ihm und dem Carbonyl direct verbundene Kohlenstoffatom eine CH_2 -Gruppe uns eingeschaltet denken, so wird die Resistenz dieses Kohlenstoffatoms, wie die Oxydation des Aethylpropylketons lehrt, verdoppelt, denkt man sich aber 4 solcher Gruppen eingeschaltet, so wird, wie aus dem Verlauf der Oxydation des Aethylhexylketons zu schliessen ist, die Resistenz nicht verachtfacht, sondern bloss verdreifacht. Der Grad des Einflusses auf die Oxydationsfähigkeit, den jede nachfolgende in das Radical eintretende CH_2 -Gruppe mit sich bringt, wird also immer kleiner und kleiner. Zu demselben Schlusse gelangen wir bei der Betrachtung der Oxydation solcher Ketone, in denen das Carbonyl einerseits mit Methyl, andererseits mit primären Normalalkylen verschiedener Grösse verbunden ist. Trägt man nämlich den Resultaten der Oxydation des Methylbutylketons, bei welchem die Nebenreaction, wenn auch in geringem, so doch in merklichem Grade stattfindet, Rechnung, so würde man, vorausgesetzt, der in Rede stehende Satz sei unrichtig, erwarten müssen, dass die Nebenreaction bei den hochmolekularen Ketonen dieser Art in einem viel beträchtlicheren Grade, als beim Aethylbutylketon, vor sich gehen werde; wäre dies aber der Fall, so könnte sie doch wohl nicht der Beobachtung entgangen sein.

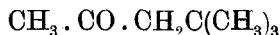
All das Gesagte haben wir aus dem Oxydationsverlauf der Ketone mit normalen Radicalen gefolgert; über die in dieser Hinsicht in Betracht kommenden Ketone anderer Structur disponiren wir nicht, es ist aber kein Grund zu der Annahme vorhanden, der Einfluss der Grösse der Radicale würde sich bei diesen ganz anders gestalten, und deshalb dürfen wir wohl diesen Abschnitt mit dem folgenden allgemeinen Satz 4, welcher die umgekehrte Regel 4 von Popoff darstellt, schliessen: „Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt und die mit ihnen verbundenen Alkyle gleich constituirt, aber ungleich gross, so wird bei der

Oxydation vorwiegend das mit dem kleineren Radical verbundene oxydirt, resp. abgespalten.“

Gehen wir jetzt zu der Beurtheilung des Einflusses der Structur der Radicale über und wenden uns deswegen einem Vergleiche der Oxydation des Aethylisobutylketons und Aethylhexylketons zu. In diesen Ketonen stehen die einen dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen mit Methyl in Verbindung, von den anderen ist aber die in dem ersten Keton enthaltene mit einem secundären Radical (Isopropyl) und die im Aethylhexylketon befindliche mit dem primären Normalpentyl verbunden, folglich können wir aus dem Oxydationsverlaufe dieser Ketone den relativen Einfluss des Isopropyls und Normalpentyls ableiten. Das Experiment hat nun ergeben, dass aus Aethylisobutylketon bei der Hauptreaction Isopropylessigsäure und Essigsäure entstehen, und dass diese Haupt- die Nebenreaction in weit grösserem Grade übertrifft, als bei Aethylhexylketon, woraus sich der sehr wahrscheinliche Schluss ergibt, dass ein mit Isopropyl verbundenes Methylen weit weniger oxydabel ist, als ein mit normalem Pentyl in Verbindung stehendes, und dass folglich bei der Oxydation des Isobutylhexylketons als Hauptprodukte Isovaleriansäure und Capronsäure zu erwarten sind. Dieser Schluss, welcher also die grössere Stabilität der mit einem secundären Alkyl verbundenen CH_2 -Gruppe im Vergleich zu einer solchen mit einem primären Alkyl verbundenen voraussetzt, erhält eine Bestätigung in der Oxydation des Methylisobutylketons und des Methylbutylketons, denn bei dem letzteren findet die Nebenreaction nur in geringem, bei dem ersteren aber in erheblichem Grade statt. Man darf also wohl unter Berücksichtigung des Satzes 3 den folgenden fünften Satz aufstellen: „Sind in den Ketonen die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome in gleichem Grade hydrogenisirt, das eine von ihnen aber mit einem secundären und das andere mit einem primären Alkyl verbunden, so wird bei der Oxydation vorzugsweise dieses zweite oxydirt, resp. abgespalten.“

Nach dem uns über den relativen Einfluss der secundären und primären Radicale Bekanntgewordenen ist es höchst wahrscheinlich, dass ein tertiäres Radical in einem noch höheren Grade, als das secundäre die Resistenzfähigkeit des mit ihm

verbundenen Kohlenwasserstoffrestes bedingen wird. Für die Beurtheilung des Einflusses eines tertiären Radicals disponiren wir aber leider über ein noch spärlicheres Material, als bei den secundären. Von den hierhergehörenden Ketonen ist nämlich nur das eine



bekannt, welches Butlerow¹⁾ bei der Oxydation des Isodibutylens durch Chromsäuregemisch erhalten hat. Obiger Voraussetzung gemäss war bei der Oxydation dieses Ketons neben der Trimethylelessigsäure die Bildung einer ansehnlichen Menge von Tertiärbutylelessigsäure zu erwarten. Diese Erwartung findet auch scheinbar in den Beobachtungen Butlerow's eine Bestätigung, denn die ölförmige, aus dem Keton gewonnene Säure destillirte in weiten Grenzen und hauptsächlich bei 165°–175° über, während Trimethylelessigsäure bei 164° siedet. Ausserdem hatte das aus der bis 172° überdestillirten Fraction dargestellte Silbersalz denselben Silbergehalt, wie Silbercapronat (gefunden 48,4% Ag, berechnet 48,43% Ag). Leider wird aber die Sicherheit dieser Bestätigung durch die unvollkommene Reinheit des Ketons (es siedete bei 125°–130°) und die geringe Menge desselben, welche Butlerow zur Verfügung gestanden, beeinträchtigt. Immerhin scheint mir aber die Voraussetzung, dass das tertiäre Radical in derselben Richtung, wie das secundäre, jedoch noch in grösserem Grade auf die Oxydationsfähigkeit der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome Einfluss ausübt, eine sehr wahrscheinliche zu sein.

Aus dem bisher Besprochenen ergibt sich, dass der Einfluss der Structur der Radicale ein bedeutenderer ist, als derjenige der Grösse derselben. Dies ist nur insofern richtig, wenn man die allgemeine Structur der Radicale, also die Ordnung derselben, im Auge hat; die nähere Structur der Radicale scheint hingegen keinen erheblichen Einfluss auszuüben. Zu diesem sechsten Satze gelangt man wenigstens aus dem Vergleiche der Oxydation des Methylisoamylketons und des Methylbutylketons, denn das Verhältniss der Haupt zu der Nebenreaction ist bei diesen beiden Ketonen ziemlich das gleiche.

¹⁾ Ann. Chem. 189, 78.

Nachdem wir den Einfluss der Natur der Radicale so eingehend, als das in vielen Beziehungen sehr lückenhafte experimentelle Material gestattete, aufgeklärt haben, bleibt uns die Besprechung des Einflusses der Hydrogenisation übrig. Diesbezüglich kann vorerst aus allem dem über die Oxydation der Ketone bis jetzt Bekanntgewordenen gefolgert werden (Satz 7), „dass das Methyl weniger oxydabel ist, als alle wasserstoffärmeren an dem Carbonyl angelagerten Kohlenstoffatome, so dass durch die Substitution des einen oder zwei von seinen Wasserstoffatomen durch beliebige Alkyle die Oxydationsfähigkeit immer gesteigert wird, wenn auch in verschiedenem, je nach der Natur des Alkyls modificirtem Grade. Am stärksten wird die Oxydationsfähigkeit gesteigert, wenn das substituierende Radical Methyl ist, weniger stark, wenn dasselbe ein kohlenstoffreicheres primäres Alkyl ist und am wenigsten, wenn es ein secundäres Alkyl¹⁾ ist.“ Dieser Satz wird unter anderem durch das Verhalten bei der Oxydation des Methylisobutylketons, des Methylbutylketons und des Methyläthylketons bestätigt, denn bei der Hauptreaction bleibt in allen diesen drei Fällen mit dem Carbonyl das Methyl verbunden, die Neben-

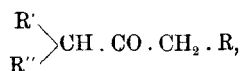
¹⁾ Das tertiäre Alkyl wird wohl, wie bereits hervorgehoben, die Oxydationsfähigkeit in einem noch geringeren Grade als das secundäre steigern, oder gar vielleicht dieselbe herabdrücken, so dass z. B. bei der Oxydation des Ketons



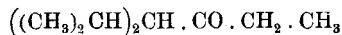
die Hauptreaction möglicher Weise in der Bildung von CO_2 und Tertiärbutylessigsäure bestehen wird. Diese Speculationen bedürfen selbstverständlich noch einer experimentellen Prüfung. Es ist übrigens schon seit langer Zeit ein Fall bekannt, wo eine CH_2 -Gruppe bei der Oxydation resistenter erscheint als die Methylgruppe. Dieser Fall ist die von Heintz (Ann. Chem. 198, 45) studirte Oxydation des Diacetonamins, d. h. Methylisobutylketons mit Chromsäuregemisch, in welchem der Wasserstoff der CH -Gruppe durch NH_2 ersetzt ist. Der genannte Forscher ist dabei zu dem Schlusse gelangt, dass Diacetonamin bei der Oxydation ein von den anderen Ketonen abweichendes Verhalten offenbart, weil es sich in zwei Richtungen oxydirt und dabei das Carbonyl vorzüglich in Verbindung mit CH_2 , nicht mit CH_3 bleibt, indem bei der Hauptreaction Amidoisopropyllessigsäure und bei der Nebenreaction Amidoisobuttersäure entstehen. Jetzt erscheint diese Reaction nicht mehr anormal, denn ihr Verlauf differirt z. B. von demjenigen des Methylisobutylketons in keinem grösseren Grade, als der Oxydationsgang dieses letzteren vom solchen des Methylbutylketons.

reaction aber findet bei dem ersten Keton in erheblichem Grade statt, bei dem zweiten ist sie kaum bemerkbar und beim dritten konnte sie gar nicht wahrgenommen werden.

Aus dem Verhalten bei der Oxydation des Aethylisopropylketons ergibt sich ferner, dass dimethylirtes Methyl ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) oxydabler ist als das monomethylirte ($\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$), denn bei der Hauptreaction entstehen Propionsäure und Aceton. Weil aber bei diesem Keton die zu Isobuttersäure und Essigsäure führende Nebenreaction in erheblichem Grade stattfindet, während bei dem Methyläthylketon die Nebenreaction gar nicht wahrgenommen wurde, so ist zu schliessen, dass die Differenz in der Oxydationsfähigkeit des Methyls und des methylirten Methyls grösser ist, als eine solche zwischen dem letzteren und dem dimethylirten. Dies lässt sich in der folgenden Weise verallgemeinern: (Satz 8) „Dialkylirtes Methyl ist oxydabler als monoalkylirtes, wenn die Alkyle die gleichen sind. Die Substitution des ersten Wasserstoffatoms im Methyl führt aber eine grössere Steigerung der Oxydationsfähigkeit nach sich, als die Substitution durch dasselbe Alkyl des zweiten.“ Deshalb wird voraussichtlich bei der Oxydation eines Ketons von der allgemeinen Formel:



wenn $\text{R} = \text{R}' = \text{R}''$ ist, vorzüglich die CH -Gruppe oxydirt, resp. abgespalten. Es kann aber nicht behauptet werden, dass dies auch allgemein dann stattfinden wird, wenn alle drei R verschieden sind, oder bloss $\text{R}' = \text{R}''$ ist, es darf z. B. die Möglichkeit nicht abgesprochen werden, dass bei der Oxydation des Ketons:



vorwiegend die Gruppe CH_2 und nicht die dem Carbonyl benachbarte CH oxydirt wird. Die Entscheidung dieser Frage muss jedoch der künftigen Forschung überlassen werden; in den bisher bekanntgewordenen Fällen übt aber der Grad der Hydrogenisation den hervorragendsten, die allgemeine Structur der Radicale einen geringeren und die Grösse der letzteren den kleinsten Einfluss auf die Oxydationsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome aus. Deshalb glaube

ich die Hauptresultate dieser, in mancher Hinsicht lückenhaften Untersuchung, aus welcher zu ersehen ist, dass die Oxydation der Ketone eine viel complicirtere Reaction ist, als man je vermuthet hat, in der folgenden Weise formuliren zu dürfen:

I. Bei der Oxydation werden in den Ketonen der aliphatischen Reihe voraussichtlich die mit dem einen, von den dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatome hydroxyliert. Die Moleküle der entstandenen Hydroxylverbindungen können dann in Folge der von Oxydation begleiteten Hydratation an der Bindungsstelle der beiden oxydirten Kohlenstoffatome eine Spaltung erleiden, wodurch zwei Moleküle aliphatischer Säuren, oder ein Molekül der letzteren neben einem Molekül Keton entstehen.

II. Ist von den mit dem Carbonyl direct verbundenen Kohlenstoffatomen nur das eine hydrogenisirt, so wird nur dieses oxydirt, resp. abgespalten. Sind aber beide hydrogenisirt, so verläuft die Oxydation des Ketons durch Chromsäuregemisch bei ca. 100° gewöhnlich in zwei Richtungen, indem in einigen Molekülen desselben das eine, in anderen das andere von diesen Kohlenstoffatomen oxydirt, so dass eine Haupt- und eine Nebenreaction stattfinden. Dabei kommen folgende Fälle in Betracht:

III. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, so wird bei der Hauptreaction das wasserstoffärmere von ihnen oxydirt, resp. abgespalten, bei der Nebenreaction hingegen das wasserstoffreichere.

VI. Sind diese Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt, das eine aber mit secundären (oder tertiären?) und das andere mit primären Alkylen verbunden, so wird hauptsächlich dieses andere oxydirt, resp. abgespalten.

V. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt und mit Radicalen

gleicher Ordnung, aber verschiedener Grösse verbunden, so wird vorzugsweise das mit dem kohlenstoffärmeren verbundene oxydirt, resp. abgespalten.

Die soeben formulirten Resultate wurden, wie wir gesehen haben, erzielt, als die Ketone mit Chromsäuregemisch bei der Temperatur des siedenden Wasserbades oxydirt wurden. Es erschien nun die Frage interessant, ob der Verlauf der Oxydation von Bedingungen, wie Temperatur und Natur des Oxydationsmittels, abhängig sei. Sollte dies der Fall sein, so dürfte man erwarten, dass, besonders bei Ketonen, bei denen die Differenz in der Oxydationsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gross ist, durch Variirung der Oxydationsbedingungen sich solche auffinden lassen würden, bei welchen die Reaction ausschliesslich in einer Richtung verläuft. Als Versuchsobject zur Aufklärung dieser Frage schien mir von den leichter zugänglichen Ketonen besonders Methylbutylketon geeignet zu sein, weil bei diesem die besagte Differenz eine sehr erhebliche ist und die Nebenreaction, da bei derselben die kohlenstoffreichere Säure (normale Valeriansäure), als bei der Hauptreaction (Buttersäure) entsteht, leicht zu constatiren war.

Deshalb habe ich Methylbutylketon, welches ich mir in der früher erwähnten Weise dargestellt habe, bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Oxydationsmitteln oxydirt. Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, wurde das Keton unter sonst gleichen Bedingungen einmal bei hohen, ein anderes Mal bei niedrigliegender Temperatur oxydirt und, um den Einfluss der Natur des Oxydationsmittels ausfindig zu machen, wurde dasselbe unter ähnlichen Bedingungen mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Die ersten Versuche wurden mit schwefelsäurefreier Chromsäure ausgeführt, von welcher so viel genommen wurde, dass auf 1 Mol. Keton 3 Atome Sauerstoff zur Einwirkung kamen. Da es sich bei diesen und den anderen weiter unten beschriebenen Versuchen bloss darum handelte, die Frage zu entscheiden, ob bei denselben Valeriansäure sich gebildet hatte oder nicht, so wurde auf die übrigen Oxydationsprodukte nicht geachtet, man wusste ja, dass dieselben aus Buttersäure und Essigsäure bestehen.

Versuch I. Die Oxydation bei 150° — 155° wurde in drei zugeschmolzenen Röhren, von denen jede mit 5 Grm. Keton, 10 Grm. CrO_3 und 20 Grm. Wasser beschickt war, ausgeführt. Die Röhren wurden sofort nach dem Einschmelzen in ein auf 135° vorgewärmtes Oelbad eingesetzt und verblieben daselbst bei 150° — 155° während 5 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit war die Chromsäure augenscheinlich vollkommen reducirt, denn der Inhalt der Röhren bestand aus einer hellgrünen, festen, von einer grünen Flüssigkeit durchtränkten Masse. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich in denselben ein beträchtlicher Druck. Das Produkt wurde nun in einen Kolben gegeben, mit Wasser versetzt und mit Schwefelsäure destillirt. Das mit Soda neutralisirte Destillat wurde eingengt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Die dabei aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben, und zu derselben vorsichtig Wasser hinzugegeben. Es bildeten sich dabei zwei Schichten, welche nur nach Zugabe verhältnissmässig beträchtlicher Wassermengen verschwanden. Schon dieser Umstand, d. h. die Nichtmischbarkeit der Oelschicht in allen Verhältnissen mit Wasser, wies darauf hin, dass in derselben eine kohlenstoffreichere Säure, als Buttersäure, enthalten war und die weitere Untersuchung hat diese Schlussfolgerung ausser Zweifel gestellt. Die wässrige Lösung der besagten Oelschicht wurde mit Natriumcarbonat gesättigt und von der Lösung der Natriumsalze, nach Zugabe von wenig Schwefelsäure, ein Theil abdestillirt. Das Destillat erwärmte man mit Silbercarbonat und liess dann das entstandene Silbersalz auskrystallisiren. Die Mutterlauge der Krystalle wurde mit SO_4H_2 angesäuert und zu den Natriumsalzen zurückgegeben. Alsdann wurde wieder ein Theil abdestillirt und so gelangte man durch Wiederholung der Operationen ¹⁾ zu 5 Fractionen Silbersalz, welche in zu Dendriten vereinigten Nadeln krystallisirten:

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{AgO}_2 = 51,67\%$ Ag.			
1.	0,0492 Grm. des Salzes gaben	0,0264 Grm. =	53,65 % Ag.
2.	0,0688 " " " "	0,0367 " =	53,73 " Ag.
3.	0,0900 " " " "	0,0484 " =	53,77 " Ag.
4.	0,3820 " " " "	0,2070 " =	54,18 " Ag.
5.	0,1502 " " " "	0,0822 " =	54,6 " Ag.
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2 = 55,38\%$ Ag.			

¹⁾ In der gleichen Weise wurden die Natriumsalze in den nach-

Versuch 2. Parallel mit diesem Versuche wurde ein anderer bei niedrig liegender Temperatur ausgeführt. Bei demselben wurden 10 Grm. Keton zu der Lösung von 20 Grm. CrO_3 in 40 Grm. Wasser gegeben und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Da dasselbe sich dabei schwach erwärmte, so wurde der Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser eingetaucht. Nachdem die Selbsterwärmung sich erschöpft hatte, liess man den Kolben einige Monate bei Zimmertemperatur stehen, und da die Reaction während dieses Zeitraums nicht merklich vorgeschritten war, so wurde der Kolben 24 Stunden im Wasserbade bei etwa 40° erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit war der Inhalt des Kolbens zu einer braunen, gallertartigen Masse erstarrt. Nach Zusatz von viel Wasser wurde das rückständige Keton abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und einer neuen Destillation unterworfen. Das neue Destillat wurde in ganz derselben Weise, wie bei dem Versuch 1 behandelt, die aus den Natriumsalzen abgeschiedene Oelschicht mischte sich aber diesmal in jedem Verhältnisse mit Wasser und gab Silbersalze, welche zwar gleichfalls in aus Nadeln bestehenden Dendriten krystallisirten, jedoch scharf auf Silberbutyrat stimmenden Metallgehalt hatten:

1.	0,1218	Grm. des Salzes	gaben	0,0676	Grm. =	55,5	% Ag.
2.	0,1133	"	"	"	0,0634	" =	55,9 " Ag.
3.	0,1103	"	"	"	0,0612	" =	55,5 " Ag.
<hr/>							
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2 = 55,38\%$ Ag.							

Nachdem auf diese Weise der Einfluss der Temperatur bei einem Oxydationsmittel constatirt war, erschien es interessant, denselben noch bei einem anderen Oxydationsmittel zu verfolgen. Von diesen letzteren schien am geeignetsten Kaliumpermanganat zu sein, da dasselbe auf das Keton schon bei gewöhnlicher Temperatur relativ leicht einwirkt.

Versuch 3. 10 Grm. Keton wurden auf einmal zu der in einer Stöpselflasche befindlichen Lösung von 30 Grm. Permanganat in 1,5 Liter Wasser gegeben, und das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei es von Zeit zu Zeit

folgenden Versuchen in Silbersalze umgewandelt mit dem Unterschiede, dass in einigen Fällen Salzsäure statt SO_4H_2 verwendet wurde.

gut umgeschüttelt wurde. Nach einigen Tagen war die Reaction erschöpft und gab ein sauer reagirendes Produkt. Letzteres wurde mit Soda übersättigt, und das rückständige Keton abdestillirt. Alsdann entfernte man durch Absaugen die Manganoxyde, destillirte von der Lösung der Alkalisalze, nach dem Ansäuern mit SO_4H_2 , einen Theil ab, neutralisirte das Destillat mit Soda und engte die Lösung der Natriumsalze ein. Die aus den letzteren gewonnene Oelschicht und Silbersalze verhielten sich wie im Versuche 2:

1.	0,1521	Grm. des Salzes	gaben	0,6843	Grm. = 55,42 % Ag.
2.	0,0714	„ „ „ „		0,0394	„ = 55,18 „ Ag.
3.	0,0899	„ „ „ „		0,0495	„ = 55,06 „ Ag.
4.	0,0858	„ „ „ „		0,0476	„ = 55,36 „ Ag.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2 = 55,38 \text{ \% Ag.}$

Versuch 4 wurde mit einer sehr verdünnten Permanganatlösung (0,33 %) in der Wärme ausgeführt. Es wurden drei mit Rückflusskühler versehene Kolben, von denen jeder mit einer Lösung von 10 Grm. Permanganat in 3 Liter Wasser beschickt war, auf ca. 80° erwärmt. Nach Erreichung dieser Temperatur gab man vermittelst Hahntrichter in einen jeden Kolben 3,5–4 Grm. Keton und erhitzte alsdann den Inhalt der Kolben fast bis zum Sieden. Nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reaction zu Ende. Die aus dem schwach alkalisch reagirenden Produkt, in derselben Weise wie in Versuch 3, gewonnene saure Oelschicht und Silbersalze zeigten dasselbe Verhalten wie im Versuch 1:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{AgO}_2 = 51,67 \text{ \% Ag.}$					
1.	0,0389	Grm. des Salzes	gaben	0,0206	Grm. = 52,9 „ Ag.
2.	0,1195	„ „ „ „		0,0640	„ = 53,5 „ Ag.
3.	0,1209	„ „ „ „		0,0649	„ = 53,6 „ Ag.
4.	0,2960	„ „ „ „		0,1605	„ = 54,2 „ Ag.
5.	0,2083	„ „ „ „		0,1142	„ = 54,8 „ Ag.
6.	0,1686	„ „ „ „		0,0920	„ = 54,5 „ Ag.
7.	0,3209	„ „ „ „		0,1781	„ = 55,5 „ Ag.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2 = 55,38 \text{ \% Ag.}$

Der Einfluss der Temperatur giebt sich also bei dem Permanganat in derselben Weise, wie bei der Chromsäure kund: bei niedrig gelegener Temperatur erfolgt die Oxydation des Ketons nur in einer Richtung, bei erhöhter Temperatur aber in zwei. Ebenso verläuft in zwei Richtungen die Oxydation

des Ketons, wie wir früher gesehen haben, mit Chromsäuregemisch und zwar wie unter den von mir gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen, so auch unter denen von Kraft gegebenen. Die Oxydation mit dem Kraft'schen Chromsäuregemisch wurde zwar bei niedriger Temperatur eingeleitet, aber dieselbe ist von einer sehr beträchtlichen Selbsterwärmung begleitet, und deshalb war die Temperatur des Oxydationsgemisches, wenigstens an einigen Stellen, schon von Anfang an eine hohe. Wir sehen also, dass Methylbutylketon bei den höher gelegenen Temperaturen, wie von der Chromsäure, so auch von dem Permanganat und dem Chromsäuregemisch verschiedener Concentration in der gleichen Weise in zwei Richtungen oxydirt wird.¹⁾ Es hat nun Interesse, auch die Oxydation mit Salpetersäure zu untersuchen, da dieses Oxydationsmittel bekanntlich in manchen Fällen sich abweichend von den übrigen verhält.

Versuch 5. In eine tubulirte Retorte, an deren Hals die Röhre eines Rückflusskühlers angeschmolzen war, gab man 10 Ccm. Keton, das gleiche Volum Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) und doppelt so viel Wasser. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung bemerkbar war, so wurde die Retorte vorsichtig auf die Siedetemperatur erhitzt; da aber trat plötzlich eine stürmische Reaction ein, welche sich übrigens bald mässigte, so dass die Einwirkung durch weiteres Erwärmen unterstützt werden musste. Nachdem die Reaction sich erschöpft hatte, wurde der Inhalt der Retorte in einen mit viel Wasser beschickten Kolben gegeben und dann der Destillation unterworfen. Als ca. $\frac{1}{3}$ überdestillirt war, wurde die Destillation unterbrochen und das nach Nitroverbindungen riechende Destillat, in der Absicht, die letzteren zu reduciren, mit Zinn und Salzsäure, bis der Geruch nach Nitroverbindungen gänzlich verschwunden war, erwärmt. Hiernach wurde ein Theil der

¹⁾ Der gleiche Oxydationsverlauf unter dem Einflusse so verschiedener Oxydationsmittel scheint mir ganz bestimmt darauf hinzuweisen, dass in allen Fällen das Keton direct der Oxydation unterlegen war, ohne dass aus demselben, als intermediäre Produkte, Condensationsprodukte sich gebildet haben, denn sonst müssten in den verschiedenen Fällen, welche die Condensation doch gewiss nicht in gleicher Weise begünstigen konnten, ganz abweichende Resultate erhalten worden sein.

Flüssigkeit abdestillirt und mit Soda neutralisirt, wobei vollkommen weisse Natriumsalze erhalten wurden. Diese, in der üblichen Weise behandelt, gaben eine Oelschicht, welche sich ganz so, wie in den Versuchen 1 und 4 verhielt und die folgenden Silbersalze lieferte:

Berechnet für $C_5H_9AgO_2 = 51,67\%$ Ag.					
1.	0,1724	Grm. des Salzes	gaben	0,0921	Grm. = 53,4 % Ag.
2.	0,1640	" "	" "	0,0875	" = 53,3 % Ag.
3.	0,0509	" "	" "	0,0274	" = 53,8 % Ag.
4.	0,1539	" "	" "	0,0824	" = 53,5 % Ag.
Berechnet für $C_4H_7AgO_2 = 55,38\%$ Ag.					

Aus all' dem Mitgetheilten ist zu ersehen, dass die Natur des Oxydationsmittels auf den Verlauf der Oxydation des Methylbutylketons, wenn man von der Bildung stickstoffhaltiger Produkte bei der Oxydation mit Salpetersäure absieht, keinen in die Augen springenden Einfluss auszuüben scheint¹⁾, wohl aber wird dieser Verlauf von der Temperatur des Experiments beeinflusst und dieser Einfluss lässt sich in folgenden Sätzen formuliren:

1. Der Oxydationsverlauf des Methylbutylketons ist von der Temperatur abhängig.

2. Bei niedriggelegenen Temperaturen verläuft die Oxydation nur in einer Richtung, und es wird nur das weniger hydrogenisirte von den dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatomen oxydirt, resp. abgespalten.

3. Bei höheren Temperaturen gesellt sich zu dieser Reactionsrichtung auch die andere, bei welcher umgekehrt das wasserstoffreichere von diesen Atomen der Oxydation unterliegt.

4. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass bei einer sehr hohen Temperatur, wenn nur das Keton dieselbe vertragen könnte, die Reaction wieder bloss in einer Richtung, aber der ersten entgegengesetzten, verlaufen würde.

¹⁾ Dasselbe glaubt Herez (Ann. Chem. **186**, 260) für Methylpropylketon dargethan zu haben, da er aber mit sehr geringen Mengen von Keton operirt hat und zur Trennung der sauren Oxydationsprodukte sich einer sehr unvollkommenen Methode (fractionirte Krystallisation der Silbersalze) bedient hatte, so erschienen mir seine Versuche nicht genug überzeugend.

Vor einigen Jahren hat Kablukoff¹⁾ aus thermochemischen Daten die Regel abgeleitet, dass die Bildungswärme einsäuriger Alkohole von den primären zu den tertiären zunimmt, und Konowaloff²⁾ hat gefunden, dass die Bildung der Ester tertiärer Alkohole aus den Olefinen von grösserer Wärmeentwicklung begleitet wird, als bei den anderen Alkoholen. Hiernach erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass auch bei den Ketonen die Hydroxylierung eines Wasserstoffatoms in einer CH-Gruppe mehr Wärme entwickelt, als in einer CH₂-Gruppe und in dieser wieder mehr, als in dem Methyl. Sollte sich aber diese Vermuthung bestätigen, dann könnte der Einfluss der Temperatur auf den Oxydationsverlauf des Methylbutylketons, wenn man nur die erste Reactionsphase, welche, wie ich vermuthe, in der Bildung der Ketole besteht, beachtet, entsprechend den von Potilitzin³⁾ aufgestellten Grundsätzen, in folgender Weise formulirt werden: Bei niedriger Temperatur verläuft die Reaction in der Richtung, in welcher am meisten Wärme frei wird; bei höheren Temperaturen gesellt sich zu dieser Richtung auch die andere, bei welcher weniger Wärme entwickelt wird.

Das soeben Ausgesprochene führt weiter zu der Voraussetzung, dass bei Ketonen, von welchen durch Chromsäuregemisch nach beiden Richtungen nicht um Beträchtliches verschiedene Mengen oxydirt werden, z. B. beim Aethylpropylketon, die Wärmetönungen dieser beiden Reactionsrichtungen sehr nahe liegende sind; dann ist aber zu erwarten, dass auf die Oxydation solcher Ketone die Temperatur keinen hervorragenden Einfluss ausüben wird. Und dies scheint auch in der That der Fall zu sein, denn die Oxydation des Aethylpropylketons verläuft, wie bei hohen, so auch bei niedrigen Temperaturen nach beiden Richtungen, und es scheint auch das Verhältniss der Haupt- zur Nebenreaction unter den verschiedenen Bedingungen ziemlich das gleiche zu sein.⁴⁾

¹⁾ Journ. russ. chem. Gesell. 19, 566.

²⁾ Das. S. 60.

³⁾ Ber. 17, 1308.

⁴⁾ Das Nähere über die Oxydation dieses Ketons wird ein anderes Mal mitgetheilt werden. Die Oxydationsprodukte desselben lassen sich, wie ich gefunden habe, ganz genau bestimmen, wenn man sich der etwas modificirten Luck'schen Methode zur Trennung der Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure (Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, 185), welche die Arbeit mit geringen Ketonmengen gestattet, bedient.

Diesen Muthmassungen darf, wie mir scheint, Wahrscheinlichkeit nicht abgesprochen werden, und deshalb lässt sich die Oxydation der gemischten Ketone, wenn man darunter wiederum nur die erste, zur Bildung der Ketole führende, Reactionsphase versteht, voraussichtlich in der folgenden Weise formuliren: Die Oxydation der gemischten Ketone, in welchen die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, verläuft bei 100° in der Regel in zwei Richtungen und dabei hauptsächlich in derjenigen, bei welcher am meisten Wärme frei wird. Je grösser der Unterschied in den Wärmetönungen der beiden Reactionsrichtungen ist, in desto grösserem Grade herrscht auch die eine von ihnen vor.

Vor dem Abschlusse dieser Abhandlung habe ich noch eine angenehme Pflicht zu erfüllen und meinen geschätzten Mitarbeitern: Pawlinoff, Kuwschinoff und Remisoff für ihren Beistand, welchen sie mir bei der Ausführung mancher von den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen angedeihen liessen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Warschau, chem. Universitätslaborat., 6. Juni 1891.

Zur Oxydation tertiärer Alkohole;

von

Georg Wagner.

Die tertiären Alkohole sind bis jetzt ausschliesslich mit Chromsäuregemisch oxydirt worden, es wurde aber schon von verschiedenen Seiten¹⁾ hervorgehoben, dass von diesem Oxydationsmittel, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht die tertiären Alkohole selbst, sondern die aus denselben durch Dehydra-

¹⁾ Popoff, „Sammlung der im chemischen Laboratorium der Universität Warschau ausgeführten Untersuchungen“, Warschau 1876, S. 108. Markownikoff, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 3, 205.