Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ABHANDLUNGEN UND MITTHEILUNGEN.

Über die Natur der Ketone.

Von **August Freund**,
aus Kenty in Galizien.

(Eingesendet von Herrn Professor v. Pebal.)

Acetyläthyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$$ [1])

In einer vorläufigen Notiz habe ich einige Versuche zur Bildung der Ketone durch doppelten Austausch mitgetheilt, indem ich diesen Versuchen die Ansicht zu Grunde legte, dass die Ketone Äther der Aldehyde, also Körper seien, welche zu den Aldehyden in derselben Beziehung stehen, wie die zusammengesetzten Äther zu den Säurehydraten. Ich hatte zum Ausgangspunkt der Untersuchung die Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl gewählt und in der That einen Körper von der Zusammensetzung C_4H_8O erhalten; einer Zusammensetzung, welche den Ketonen und Aldehyden eigen ist. Da jedoch die Menge dieses Körpers so gering war, dass weder der richtige Siedepunkt, noch andere die Verbindung charakterisirende Eigenschaften festgestellt werden konnten, so musste diese Verbindung nochmals, und zwar in etwas grösserem Massstabe dargestellt werden. Ich verfuhr hierbei in derselben Weise, wie ich bereits in der vorläufigen Mittheilung auseinandergesetzt habe. Nur habe ich diesmal zur Darstellung des Zinkäthyls grössere, etwa 40 Centimeter lange Röhren, von 20 Millimeter Durchmesser im Lichten und 2 Millimeter

[1]) $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$, $S = 32$, $Cl = 35{\cdot}5$, $Zn = 32{\cdot}5$.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Wanddicke verwendet, und jede derselben mit der doppelten Menge, d. i. mit etwa 40 Gramm Jodäthyl nebst der hierzu erforderlichen Menge von Äther und Zink beschickt. Ferner, was die Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl anbelangt, so wurde auch diesmal in derselben Weise verfahren, wie bereits erwähnt; nur um den Zufluss des Chloracetyls besser in der Gewalt zu haben, wurde letzteres diesmal aus einer mit einem Glashahn verschliessbaren Pipette tropfenweise zum Zinkäthyl gebracht, und, damit kein Verlust durch Verdampfen in Folge einer heftigen Reaction entstehen könnte, der Hals der Retorte mit einem trockenen leeren Kölbchen, welches durch Schnee gekühlt wurde, in Verbindung gebracht.

Das Product der Einwirkung stellte eine dunkelrothe, dickliche Flüssigkeit dar, aus welcher beim Vermischen mit Wasser der grösste Theil der Verbindung in noch unreinem Zustande abgeschieden wurde; ein weiterer Theil wurde durch Destillation der wässerigen, grösstentheils Chlorzink enthaltenden Lösung, als im Destillate obenaufschwimmende Flüssigkeit erhalten. Da diese Verbindung in Wasser zum Theile löslich ist, so fand ich es zweckmässig, das wässerige Destillat mit Chlorcalcium zu versetzen, worauf das in Lösung befindliche abgeschieden wurde.

Die Flüssigkeiten wurden gesammelt, durch Schütteln mit einer schwachen Kalilösung von anhängender Säure befreit, hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit zusammengestellt und endlich darüber abdestillirt. Die fractionirte Destillation wurde in einem Apparate vorgenommen, wie ihn Wurtz[1]) zu diesem Zwecke verwendet.

Bei etwa 45° C. begann die Flüssigkeit zu sieden; als der Siedepunkt auf 74° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das zwischen 74° C. und 90° C. übergegangene besonders aufgefangen[2]). Als die erste Portion nochmals fractionirt destillirt wurde, konnte noch ein Theil einer zwischen 74° und 80° siedenden Flüssigkeit davon getrennt werden; diese wurde mit der zwischen 74° und 90° übergegangenen gemengt, und abermals fractionirt destillirt. Durch mehrere Male wiederholtes fractionirtes Destilliren, wobei

[1]) Lehrb. d. org. Chemie von Kolbe, Bd. I, S. 284.

[2]) Als Rückstand blieb noch eine geringe Menge einer dunklen ölartigen Substanz im Kölbchen zurück; da es jedoch bei nachheriger Destillation unmöglich war, daraus eine zur Analyse geeignete Flüssigkeit von constantem Siedepunkt zu erhalten, so konnte auch die Natur dieser Verbindung nicht ermittelt werden.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

immer die zwischen 74° und 85° siedenden Portionen besonders aufgefangen wurden, erhielt ich endlich eine zwischen 77·5° und 80·5° C. bei 742·1 Millim. Quecksilberdruck siedende Flüssigkeit, wovon ein Theil zu den Analysen I und II verwendet wurde.

I. 0·3257 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0·7767 Grm. Kohlensäure und 0·3205 Grm. Wasser.

II. 0·2722 Grm. gaben ebenso 0·6505 Grm. Kohlensäure und 0·2692 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für C_4H_8O
C	65·03	65·17	66·66
H	10·94	10·99	11·11
O	24·03	23·84	22·23
	100·00	100·00	100·00

Aus dem zu gering gefundenen Kohlenstoffgehalte schloss ich auf eine Verunreinigung der Substanz mit Wasser; sie wurde nochmals über scharf getrocknetem kohlensauren Kali abdestillirt, wodurch jedoch, wie aus der Analyse III ersichtlich, die Zusammensetzung nicht geändert wurde.

III. Es gaben nämlich 0·3457 Grm. von der nochmals über kohlensaurem Kali abdestillirten Substanz 0·8248 Grm. Kohlensäure und 0·3403 Grm. Wasser, welche Daten einer procentischen Zusammensetzung entsprachen von

C	65·06
H	10·94
O	24·00
	100·00

Ich glaubte daher, dass eine andere Verunreinigung den geringen Kohlenstoffgehalt bedingte. Da mich ein Vorversuch gelehrt hatte, dass diese Substanz mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirbare Verbindung eingeht, so wurde die Gesammtmenge der Substanz mit einer concentrirten Lösung vom sauren schwefligsauren Natron zusammengebracht. Sie löste sich darin unter Wärmeentwickelung und beim Erkalten gestand sie zu einer Masse äusserst kleiner Krystallblättchen. Diese wurden zwischen dicken Lagen von Fliesspapier durch Pressen von anhängender Mutterlauge so gut als möglich befreit, und mehrere Tage unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen. Ein kleiner

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Theil davon wurde zu den später anzuführenden Analysen verwendet, das übrige aber mit einer Lösung von kohlensaurem Kali destillirt. Im Destillate befanden sich zwei Schichten; die obere bestand aus dem etwas Wasser haltigen Acetyläthyl, die untere aus einer Lösung desselben in Wasser, aus welcher auf Zusatz von Chlorcalcium der grösste Theil abgeschieden wurde. Die aufschwimmende Flüssigkeit wurde abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, etwa 24 Stunden damit stehen gelassen, und hierauf darüber abdestillirt.

Bei der Destillation ging die ganze Menge der Substanz bei einem Quecksilberdruck von 737·8 Millim. zwischen 77·5° und 78° C. über. Sie stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem an Aceton erinnerndem doch stärkerem Geruche. Davon wurde nun zu der Analyse IV verwendet.

IV. 0·2510 Grm. gaben bei der Verbrennung 0·6047 Grm. Kohlensäure und 0·2497 Grm. Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von

C	65·70
H	11·05
O	23·25
	100·00

Der immer noch zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt (während der Wasserstoffgehalt mit der vorausgesetzten Zusammensetzung übereinstimmt) liess mich vermuthen, dass doch nur eine geringe Beimengung von Wasser, in Folge unvollständigen Trocknens, den geringen Kohlenstoffgehalt bedinge, da Wasser und eine Substanz von der Zusammensetzung C_4H_8O genau denselben procentischen Wasserstoffgehalt haben. Es wurde desshalb die Substanz nochmals mit frisch geschmolzenem und in kleine Kügelchen ausgegossenem Chlorcalcium durch mehrere Tage stehen gelassen. Hierauf wurde die Substanz untersucht, ob nicht etwa Chlorcalcium in Lösung gegangen war, und da dies nicht der Fall war, so wurden von dieser Substanz (ohne dass man dieselbe nochmals destillirt hätte) geradezu drei Kügelchen angefüllt, von denen zwei zur Analyse und eines zur Dampfdichte-Bestimmung verwendet wurden.

V. 0·2595 Grm. gaben bei der Verbrennung 0·6313 Grm. Kohlensäure und 0·2608 Grm. Wasser.

VI. 0·2833 Grm. gaben 0·6899 Grm. Kohlensäure und 0·2850 Grm. Wasser.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden V.	Gefunden VI.	Berechnet
C	66·36	66·43	66·66
H	11·16	11·18	11·11
O	22·48	22·39	22·23
	100·00	100·00	100·00

Wie aus diesen zwei Analysen ersichtlich ist, war die Vermuthung hinsichtlich einer Beimengung von Wasser gerechtfertigt, und kann somit kein Zweifel über die Zusammensetzung der Verbindung bestehen.

Die Verbindung dieses Körpers mit saurem schwefligsauren Natron, nachdem sie unter dem Recipienten der Luftpumpe, über Schwefelsäure, so lange stehen gelassen wurde, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·7590 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·6835 Grm. Kohlensäure und 0·3263 Grm. Wasser.

II. 0·6402 Grm. gaben ebenso 0·5817 Grm. Kohlensäure und 0·2735 Grm. Wasser.

III. 1·0965 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0·4912 Grm. von schwefelsaurem Natron.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_4H_8O.NaHO.SO_2$
C	24·56	24·78	—	27·27
H	4·77	4·74	—	5·11
Na	—	—	14·48	13·07

Berücksichtigt man, dass diese Verbindung nur durch Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt werden konnte, und dass selbst bei dem sorgfältigsten Abpressen immer noch etwas Mutterlauge hängen bleibt, so darf es nicht befremden, dass der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zu gering, hingegen der Natrium-Gehalt zu hoch gefunden wurde; doch geht aus den Resultaten der Analyse deutlich genug hervor, dass man es mit einer Verbindung von Acetyläthyl mit saurem schwefligsaurem Natron und zwar in dem vorausgesetzten Verhältniss zu thun hatte. Wie lose übrigens das Acetyläthyl gebunden ist, geht daraus hervor, dass beim Erhitzen auf 100° C. die Verbindung schon Acetyläthyl und schweflige Säure abgibt, und schliess-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

lich nur schwefligsaures Natron mit einer kaum merklichen Spur von organischer Substanz zurückbleibt.

Zur Feststellung des Moleculargewichts vom Acetyläthyl wurde die Dampfdichte, und zwar nach der Methode von Gay-Lussac bestimmt. Die folgenden Daten sind einem Versuche entnommen, nur für verschiedene Temperaturen beobachtet. Das zur Kalibrirung des Rohrs verwendete Massgefäss fasst 223·7 Grm. Quecksilber von 16° C. und entspricht 31·45 Volumen der Kalibrirungstabelle.

Gewicht der angewandten Substanz in Grammen	Beobachtetes Volumen, corrigirt bezüglich des Miniscus und der Kalibrirung	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachteten Temperatur in Millim.	Barometerstand bei 20·6° C. in Millim.	Beobachtete Temperatur Grad C.	Gefundenes sp. Gewicht des Dampfes bei 0° C. und 760 Millim. Druck	Berechnetes spec. Gewicht des Dampfes für die Formel C_4H_8O und eine Condensation auf 4 Volume
0·2731	326·2	204·2	737·7	121·0	2·5292	2·4932
—	323·7	206·7	—	116·0	2·5289	—
—	321·6	208·8	—	112·0	2·5295	—
—	320·0	210·3	—	108·6	2·5275	—
—	317·7	212·7	—	104·5	2·5304	—
—	314·7	215·8	—	100·0	2·5394	—
—	311·8	218·7	—	95·0	2·5434	—

Aus den Analysen der Flüssigkeit, so wie der Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron, endlich aus dem gefundenen specifischen Gewicht des Acetyläthyl-Dampfes geht hervor, dass die Formel: C_4H_8O nicht blos das Atomverhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch das Moleculargewicht ausdrückt, und dass die Substanz in der That nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chloracetyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acetyläthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink}}{\left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Proprionyläthyl.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

In ähnlicher Weise wie das Acetyläthyl, wurde auch das Propionyläthyl dargestellt. Das zur Einwirkung verwendete Chlor-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

propionyl war durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf reine Propionsäure dargestellt worden. Die ersten Tropfen von Chlorpropionyl bewirkten keine sichtliche Reaction, erst als das die ätherische Lösung von Zinkäthyl enthaltende Gefäss erwärmt wurde (dabei destillirte ein Theil des Äthers ab), trat eine energische Reaction ein, die jedoch im Verlaufe der Operation weniger stürmisch wurde, und, nachdem ein Theil von Chlorpropionyl schon in Wechselwirkung getreten war, bis gegen das Ende der Operation regelmässig von Statten ging. Jeder zum Zinkäthyl hineinfallende Tropfen von Chlorpropionyl bewirkte ein Zischen, ähnlich dem, welches beim Zusammenbringen von rauchender Schwefelsäure mit Wasser bemerkbar ist.

Nach beendigter Operation wurde das rohe Propionyläthyl mit Wasser abgeschieden, durch Schütteln mit schwacher Kalilauge von anhängender Säure befreit, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und hierauf destillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillationen erhielt ich eine bei 737·2 Millim. Quecksilberdruck zwischen 100°—101° C.[1]) siedende farblose Flüssigkeit, leicht beweglich, von angenehmem, eigenthümlichen, an Aceton erinnerndem Geruche leicht entzündlich und mit leuchtender Flamme verbrennend.

I. 0·4277 Grm. dieser Verbindung gaben mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt 1·0910 Grm. Kohlensäure und 0·4468 Grm. Wasser.

II. 0·3320 Grm. gaben ebenso 0·8482 Grm. Kohlensäure und 0·3485 Grm. Wasser.

Daraus ergibt sich:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{10}O$
C	69·56	69·67	69·77
H	11·60	11·66	11·63
O	18·84	18·67	18·60
	100·00	100·00	100·00

Durch Ätzkali wird diese Verbindung nicht wesentlich angegriffen, 0·3714 Grm. von dieser Substanz, nachdem sie über festem Ätzkali abdestillirt worden war, gaben bei der Verbrennung

[1]) Auch hier blieb bei der fractionirten Destillation ein Theil als eine bei viel höherer Temperatur siedende Flüssigkeit zurück, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte, und zwar aus eben den Gründen wie bei der neben Acetyläthyl gebildeten Substanz.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

0·9408 Grm. Kohlensäure und 0·3883 Grm. Wasser, was einer procentischen Zusammensetzung von C 69·09 H 11·62 O 19·29 entspricht.

Durch Zusammenbringen dieser Verbindung mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron habe ich keine krystallisirte Verbindung bekommen. Das auf gewöhnliche Weise, durch trockene Destillation von propionsaurem Kalk dargestellte Propion gab unter denselben Umständen, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, ebenfalls keine krystallisirbare Verbindung.

Man mag die Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Propion noch so lange schütteln, so scheidet sich doch bei ruhigem Stehen das Propion an der Oberfläche wieder ab.

Aus der Zusammensetzung geht hervor, dass auch diese Verbindung ähnlich wie das Acetyläthyl gebildet worden ist nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorpropionyl}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Propionyläthyl}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink}}{\left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Acetylmethyl.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl dargestellt.

Das zur Darstellung von Zinkmethyl verwendete Jodmethyl wurde auf gewöhnliche Weise aus käuflichem, vor der Verwendung über Ätzkalk abdestillirtem Holzgeist dargestellt; das rohe Jodmethyl wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es hatte einen constanten Siedepunkt von 43° C.[1]).

---

[1]) Bekanntlich ist der käufliche Holzgeist oft mit Aceton verunreinigt; da jedoch dasselbe in Wasser löslich ist, so hätte es, im Falle dass ein Theil davon durch Jodwasserstoff nicht verändert worden wäre, durch das wiederholte Waschen des Jodmethyls, wenigstens bis auf unbedeutende Spuren in Lösung gehen müssen; in dieser Meinung bestärkte mich auch der constante Siedepunkt des Jodmethyls.

Nach Kane wird das Aceton durch Jodwasserstoff in Mesithyljodür C_3H_5J, nach Friedel in Jodmethyl umgewandelt; beide Angaben der genannten Chemiker bedürfen übrigens der Bestätigung, da Ersterer sein Mesityljodür nicht analysirt, Letzterer aber die Resultate seiner Arbeit (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 108, S. 388) später als zweifelhaft betrachtete, indem sich sein verwendetes Aceton als unrein erwies.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Etwa 316 Gramm dieses Jodmethyls wurden mit dem gleichen Volumen alkoholfreien Äthers gemischt, mit wasserfreier Phosphorsäure einige Zeit geschüttelt, hierauf in 9 Röhren, deren jede etwa 80 Gramm von granulirtem Zink enthielt, vertheilt; dieselben wurden zugeschmolzen und darauf durch etwa 12 Stunden im Ölbade auf 130° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war die Einwirkung beendigt, das Jodmethyl in Zinkmethyl umgewandelt und der flüssige Inhalt der Röhren durch aufgelöstes Jodzink dickflüssig geworden. Die Röhren wurden nun geöffnet (hiebei entwich eine bedeutendere Menge von Gas, als bei Darstellung des Zinkäthyls), und deren Inhalt in ein Kölbchen abdestillirt, in welchem dann das unreine Zinkmethyl (Gemenge von Zinkmethyl, Äther und dem allenfalls der Einwirkung des Zinks entgangenen Jodmethyl) fractionirt destillirt wurde.

Es wurden zwei Portionen aufgefangen, die erste bestand verhältnissmässig aus weniger Zinkmethyl und mehr Äther, die zweite war das reinere Zinkmethyl mit nur wenig Äther. Mit dieser letzteren, reineren Portion wurde zuerst Chloracetyl zusammengebracht und dasselbe aus einer Glashahn - Pipette tropfenweise zum Zinkmethyl zufliessen gelassen [1]). Die ersten Tropfen schienen ganz ruhig einzuwirken; mit einem Male wurde jedoch die Reaction stürmisch und der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich bis zum Sieden; es wurde alsdann der Zufluss von Chloracetyl unterbrochen, und erst dann wurden wieder neue Mengen zufliessen gelassen, als die erste stürmische Reaction vorüber war. Nachdem auf diese Art eine gewisse Menge von Chloracetyl mit dem Zinkmethyl in Wechselwirkung getreten war, verlief die Reaction ruhiger, bis endlich keine Einwirkung mehr stattfand und mit dem Zufluss von Chloracetyl innegehalten wurde. Das während der Reaction in reichlicher Menge sich entwickelnde Gas wurde aufgefangen, die Kohlensäure durch Ätzkali, der Ätherdampf durch rauchende Schwefelsäure absorbirt, und hierauf das rückständige Gas eudiometrisch analysirt. Das Resultat der Analyse wird später angeführt werden.

---

[1]) Mit dem Zufliessenlassen von Cloracetyl, eben sowohl bei dieser, wie auch den vorigen Reactionen, muss grosse Vorsicht empfohlen werden, indem es oft geschieht, dass die ersten Tropfen entweder gar nicht oder doch ganz ruhig einzuwirken scheinen, plötzlich aber eine so stürmische Reaction eintritt, dass man eine Explosion des Apparates fürchten muss.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die erhaltene schwer bewegliche dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und der Destillation unterworfen. Im Destillate fanden sich zwei Schichten vor, die untere, eine Lösung von Acetylmethyl in Wasser, wurde mit einer hinreichenden Menge von Chlorcalcium versetzt und hierauf aus dem Wasserbade abdestillirt. Die obenaufschwimmende, gelblich gefärbte, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so dass damit die zur Ermittelung ihrer Natur erforderlichen Versuche nicht angestellt werden konnten.

Mit der zuerst aufgefangenen, mehr Äther und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion wurde in derselben Weise verfahren, wie im Vorhergehenden erwähnt worden war [1]), nur musste hierbei die Reaction erst durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden; nachdem aber die Reaction einmal begonnen hatte, war äussere Erwärmung nicht mehr nöthig.

Da es schien, als würde die rothe Färbung, indem solche immer erst gegen das Ende der Operation wahrgenommen wurde, durch einen Überschuss von Chloracetyl bedingt, so wurde aus dem Kölbchen von Zeit zu Zeit eine kleine Probe mit Wasser zusammengebracht, um zu sehen ob noch unzersetztes Zinkmethyl (durch Bildung von Zinkoxyd bemerkbar) zugegen war. Allein selbst bei einem Überschuss von Zinkmethyl trat schon rothe Färbung ein.

Nach beendigter Einwirkung, während welcher dieselbe Gasentwickelung stattfand, wurde das Product der Einwirkung vor dem Vermischen mit Wasser, im Wasserbade destillirt. Die erhaltene ätherische Flüssigkeit enthielt eine nicht unbedeutende Menge von Acetylmethyl, welche davon durch Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron in Form einer krystallisirten Verbindung getrennt werden konnte. Der bei der vorerwähnten Destillation gebliebene Rückstand wurde hierauf mit Wasser vermischt und im Ölbade destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, die wässerige wurde in derselben Weise behandelt wie die vor-

[1]) Es muss bemerkt werden, dass bei Behandlung der, verhältnissmässig mehr Äther und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion eine grössere Ausbeute an Acetylmethyl erhalten wurde, als bei jener von Äther grösstentheils befreiten; es mag dies daher rühren, dass bei Anwesenheit von mehr Äther die Einwirkung weniger stürmisch ist, und somit auch nicht so leicht weitergreifende Zersetzungen eintreten können.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

erwähnte bei der ersten Einwirkung erhaltene, die obenaufschwimmende aber aus denselben Gründen wie oben erwähnt, unberücksichtigt gelassen.

Beide, immer noch etwas Wasser haltende Portionen von Acetylmethyl wurden mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Acetylmethyl begann bei 55° C. zu sieden und bei 63° C. war alles herübergegangen. Es wurde in zwei getrennten Portionen aufgefangen: die erste zwischen 55° und 56° C. und 729·7 Millim. Quecksilberdruck siedende Portion machte den grösseren, die zweite zwischen 56° und 63° C. aufgefangene den kleineren Theil aus. Bei der Analyse zeigten beide die gleiche Zusammensetzung und der höhere Siedepunkt der zweiten Portion dürfte durch Überhitzung des Dampfes bedingt worden sein. Die mit I. bezeichnete Analyse wurde mit einem zwischen 55° und 56 C., die mit II. bezeichnete mit einem zwischen 56° und 63° C. aufgefangenen Theil vorgenommen.

I. 0·2872 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0·6435 Grm. Kohlensäure und 0·2702 Grm. Wasser.

II. 0·3060 Grm. gaben ebenso 0·6881 Grm. Kohlensäure und 0·2846 Grm. Wasser. Daraus ergibt sich:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C_3H_6O
C	61·11	61·34	62·07
H	10·45	10·34	10·34
O	28·44	28·32	27·59
	100·00	100·00	100·00

Da jedoch beide Analysen mit der theoretischen Formel nicht gut übereinstimmen, so musste ich glauben, dass die analysirten Substanzen entweder noch nicht vollends entwässert oder aber mit einer Flüssigkeit von niedrigerem Kohlenstoffgehalt verunreinigt waren. Um mich von der Richtigkeit der ersteren Vermuthung zu überzeugen, wurde die zwischen 55 und 56° C. siedende Portion von Acetylmethyl mit kleinen Kügelchen von geschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage stehen gelassen, und da Chlorcalcium in Lösung nicht gegangen war, in Kügelchen gefüllt, und diese für die Analysen III und IV, so wie für die später anzuführende Dampfdichte-Bestimmung verwendet.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

III. 0·2481 Grm. gaben bei der Verbrennung 0·5617 Grm. Kohlensäure und 0·2347 Grm. Wasser.

IV. 0·2582 Grm. gaben 0·5842 Grm. Kohlensäure und 0·2440 Grm. Wasser, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von:

	III.	IV.
C	61·75	61·70
H	10·51	10·50
O	27·74	27·80
	100·00	100·00

Die Resultate dieser letzten zwei Analysen stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung gut überein und rechtfertigen somit die Voraussetzung, dass den vorhin analysirten Substanzen noch Wasser beigemengt war.

Die zwischen 56° und 63° C. übergegangene Portion von Acetylmethyl wurde mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron zusammengebracht; sie löste sich darin unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und nach dem Erkalten schieden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus, welche zwischen dicken Lagen von Fliesspapier von anhängender Mutterlauge wiederholt abgepresst, hierauf über Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe so lange, bis keine Gewichtsabnahme wahrnehmbar war, gestellt, und darauf analysirt wurden.

I. 0·9262 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·7046 Grm. Kohlensäure und 0·3400 Grm. Wasser.

II. 0·9485 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0·4530 Grm. von schwefelsaurem Natron.

Hieraus folgt:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_3H_6O\ NaHO\ SO_2$
C	20·75	—	22·22
H	4·08	—	4·32
Na_2O	—	20·85	19·13

Berücksichtigt man die allein anwendbare Methode (Abpressen zwischen Fliesspapier) zur Reinigung so leicht zerleglicher Verbindungen, wie die der Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien, so darf es nicht befremden, dass die Resultate der Analyse mit der Theorie nicht besser übereinstimmen, doch charakterisiren sie die analysirte Substanz hinlänglich als eine Verbindung von Acetyl-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

methyl mit saurem schwefligsaurem Natron und zwar in dem vorausgesetzten Verhältnisse.

Zur Feststellung des Moleculargewichtes des Acetylmethyls wurde die Dampfdichte nach Gay-Lussac bestimmt. Auch hier sind die angeführten Daten einem Versuche entnomen.

Gewicht der angewandten Substanz in Grammen	Beobachtetes Volumen, corrigirt bezüglich des Miniscus und der Kalibrirung	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachteten Temperatur in Millim.	Barometerstand bei 19·6° C. in Millim.	Beobachtete Temperatur ° C.	Gefundenes sp. Gewicht des Dampfes bei 0° C. und 760 Millim. Druck	Berechnetes spec. Gewicht des Dampfes für die Formel C_3H_6O und eine Condensation auf 4 Volume
0·2803	360·5	170·4	739·1	95·0	2·063	2·008
—	358·2	172·9	—	91·0	2·064	—
—	354·9	176·2	—	87·5	2·075	—
—	353·8	177·2	—	85·5	2·073	—
—	351·6	179·2	—	81·5	2·071	—

Aus den angeführten Analysen der Flüssigkeit und ihrer Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron, so wie aus der Dampfdichte derselben ist ersichtlich, dass die untersuchte Substanz Acetylmethyl war.

Es könnte jedoch der Einwurf gemacht werden, dass das zur Darstellung verwendete Jodmethyl, ungeachtet der auf die Reinigung desselben verwendeten Sorgfalt und des constanten Siedepunktes, wenn nicht mit Aceton, welches in seinen Eigenschaften mit dem im Vorhergehenden untersuchten und beschriebenen Acetylmethyl vollkommen übereinstimmt, so doch möglicher Weise mit einem Derivate des Acetons, welches unter diesen Umständen zu Aceton regenerirt worden sein konnte, verunreinigt war.

Um diesem Einwurfe zu begegnen, wurde derselbe Versuch der Darstellung mit chemisch reinem, aus oxalsaurem Methyläther dargestelltem Methylalkohol angestellt.

Das dargestellte Jodmethyl[1]), dessen Siedepunkt bei einem Quecksilberdruck von 735·9 Millim. zu 41·7° C. constant gefunden

[1]) Bei Anwendung von chemisch reinem Holzgeist thut man besser, mehr Jod anzuwenden als in den Lehrbüchern angegeben wird. Ich habe nahezu die theoretische Menge von Jod genommen.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

worden war, wurde analysirt und erwies sich, wie aus der im Nachfolgenden angeführten Analyse ersichtlich ist, als vollkommen rein.

0·8231 Grm. gaben mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, 0·2513 Grm. Kohlensäure und 0·1591 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für CH_3J
C	8·33	8·45
H	2·15	2·11

Dieses Jodmethyl wurde auf bereits erwähnte Weise in Zinkmethyl umgewandelt und das Zinkmethyl wurde darauf mit Chloracetyl in Wechselwirkung gebracht. Es wurde auch unter diesen Umständen eine, mit der im Vorhergehenden beschriebenen vollkommen identische, durch den dem Aceton eigenen Geruch, Löslichkeit in Wasser nach allen Verhältnissen, so wie durch die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron charakterisirte Substanz erhalten, so dass kein Zweifel mehr obwalten kann, dass das Acetylmethyl, ähnlich dem Acetyl- und Propionyläthyl, gebildet wird wie folgt:

$$\underset{\text{Zinkmethyl}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chloracetyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acetylmethyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\}}$$

Das bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl gebildete Gas wurde nach Absorption der Kohlensäure, der Spuren von Sauerstoff, welche allenfalls beigemengt sein konnten und des Ätherdampfes, in's Eudiometer gebracht und analysirt.

	Volum, corrigirt bezüglich der Kalibrirung und des Miniscus	Druck in Metern	Temperatur Grad C.	Reducirtes Volum auf 0° C. und 1 Meter Druck
Angewandtes Gas	92·7	0·1732	18·7	13·64
Nach Zusatz von Luft ..... (feuelt)	401·4	0·4827	18·8	175·23
Nach Zusatz von Sauerstoff .... (feuelt)	435·5	0·5181	18·1	205·32
Nach d. Explosion (feuelt)	408·7	0·4917	18·5	182·16
Nach Absorption der Kohlensäure	393·6	0·4628	18·8	170·42
Nach Zusatz von Wasserstoff.....	590·1	0·6555	18·6	362·09
Nach der Explosion..	478·7	0·5438	19·6	242·89

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Contraction = 23·16 Vol.
Gebildete Kohlens. = 11·74 „
Verbraucht. Sauerst. = 24·23 „

Unter der Voraussetzung, dass der brennbare Theil des Gasgemisches reiner Methylwasserstoff gewesen wäre, hätten auf 23·16 Volume Contraction 11·58 Volume Kohlensäure gebildet werden müssen und wären 23·16 Volume Sauerstoff zur Verbrennung erforderlich gewesen. Die erhaltenen Zahlen stimmen so nahe mit der gemachten Annahme, dass der Schluss, das bei der Reaction gebildete brennbare Gas sei Methylwasserstoff gewesen, gerechtfertigt erscheint.

Es scheint, dass das Auftreten von Methylwasserstoff einer Nebenzersetzung seinen Ursprung verdankt, und mit der Bildung jener mit Wasser nicht mischbaren Substanz zusammenhängt.

Wahrscheinlich bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl und Chlorpropionyl auf Zinkäthyl ein Gas, welches mit dem Auftreten jener schwerer flüchtigen Substanzen im Zusammenhange stehen dürfte. Ich vermuthe, dass dieses Gas Äthylwasserstoff sein würde, doch bin ich erst später (bei Darstellung des Acetylmethyls) darauf aufmerksam geworden, und es hat mir an Material gefehlt, um die Versuche zu wiederholen.

Benzoyläthyl.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$$

Bringt man Chlorbenzoyl zu reinem Zinkäthyl (auf eine ätherische Lösung des Letzteren scheint es nicht einzuwirken), so erhält man nach dem Vermischen des Einwirkungsproductes mit Wasser, als obenaufschwimmende Schichte, eine mit Wasser nicht mischbare, gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, an Benzoeäther und die Blüthen der wilden Kastanie erinnerndem Geruche, starkem Lichtbrechungsvermögen, entzündlich und mit leuchtender stark russender Flamme verbrennend. Der Siedepunkt wurde um 117° C. gefunden.

Da jedoch die Substanz nicht vollkommen rein war, wie die im Nachfolgenden angeführten Analysen ersichtlich machen, und einen um etwa 70° C. niedrigeren Siedepunkt hatte, als das von Friedel[1])

[1]) Compt. rend. XLV, 1013.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

dargestellte, um 2 Äquiv. Kohlenstoff und Wasserstoff weniger enthaltende Benzoylmethyl, so wäre der Versuch in grösserem Massstabe zu wiederholen. Ich hatte nur über eine äusserst geringe Menge von Substanz zu verfügen und konnte somit an eine Reindarstellung nicht denken, doch geht aus den angeführten Analysen zur Genüge hervor, dass unter diesen Umständen Benzoyläthyl gebildet wird.

I. 0·3311 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0·9660 Grm. Kohlensäure und 0·2422 Grm. Wasser.

II. 0·3122 Grm. gaben ebenso 0·9138 Grm. Kohlensäure und 0·2280 Grm. Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_{10}O$
C	79·56	79·82	80·60
H	8·13	8·11	7·46
O	12·31	12·07	11·94
	100·00	100·00	100·00

Aus dieser Untersuchung geht unzweifelhaft hervor, dass durch Wechselwirkung von Chloracethyl und Zinkmethyl, das gewöhnliche Aceton, durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkäthyl Propion gebildet wird.

Die analoge Bildungsweise und die Eigenschaften des Acetyläthyls charakterisiren auch diesen Körper als Keton, ein Gleiches gilt auch vom Benzoyläthyl, und es geht daraus hervor, dass der Begriff der Ketone nicht blos auf jene Körper, welche aus der Ameisensäure-Reihe hervorgehen, anwendbar ist.

Die Existenz dieses letzteren Körpers ist ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Anschauungsweise, vermöge welcher das Benzophenon in die Reihe der wahren Ketone gehört.

Die Siedepunkte der drei ersten Verbindungen, so wie die Siedepunkte der ihnen dem Kohlenstoffgehalte nach zunächst stehenden Ketone deuten auf eine constante Zunahme derselben, um circa 22° C. für einen Zuwachs von CH_2, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Siedepunkt:

Aceton (Acetylmethyl) C_3H_6O 56·3°C. bei 760 Millim. Kopp; 55—56°C. bei 729·7 Millim. Freund.

Acetyläthyl C_4H_8O 77·5°—78°C. bei 737·8 Millim. Freund.

Propion (Propionyläthyl) $C_5H_{10}O$ 100°C. bei ? Millim. Morley; 100—101°C. bei 737·2 Millim. Freund.

Valerylmethyl ? $C_6H_{12}O$ 120°C. bei ? Millim. Williamson.

Butyron (Butyrylpropyl?) $C_7H_{14}O$ 144°C. bei ? Millim. Chancel.

Die Siedepunkte des grössten Theils der sonst noch als Ketone beschriebenen Verbindungen zeigen so grosse Abweichungen von dieser Regel, dass nur von einer wiederholten Untersuchung dieser Körper und ihrer Darstellung nach der in dieser Abhandlung auseinandergesetzten Weise eine Aufklärung über diese Regellosigkeit zu erwarten ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: 41

Autor(en)/Author(s): Freund August

Artikel/Article: Abhandlungen und Mittheilungen. Über die Natur der Ketone. 499-515