

welch' Letztere, wie ein Controllversuch von Retgers ergab, wirklich mit Kaliumosmiat ($K_2 Os O_4 + 2 H_2 O$) isomorphe Mischkrystalle bildet.

8. Die von Oppenheim¹⁾ beschriebenen Doppelsalze von Tellursäure mit Silber- und Blei-Nitrat existiren nicht.

9. Die Salze der Tellursäure mit den Erden sind in krystallisiertem Zustande nicht zu erhalten.

10. Die Salze der Tellursäure werden durch Schmelzen in Salze der tellurigen Säure übergeführt.

11. Das Ammoniumsalz der Tellursäure bietet die Möglichkeit, qualitativ Natrium neben Kalium zu erkennen.

12. Die Tellursäure verbindet sich mit Anilin, wirkt dagegen auf Diamine oxydierend ein.

Mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tellursäure in saurer und alkalischer Lösung bin ich noch beschäftigt, ebenso mit einer krystallographischen Untersuchung sämtlicher Tellurverbindungen.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir das Gebiet des Tellurs noch auf einige Zeit überlassen zu wollen.

München, Juni 1901. Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Kgl. Technischen Hochschule.

327. Walther Diltthey: Trockne Destillation fettsaurer Salze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Chicago.]

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Seit mehreren Jahren werden im hiesigen Laboratorium von J. U. Nef die Producte der Destillation fettsaurer Salze untersucht. Hr. Professor Nef hat mich mit der Untersuchung des isovaleriansauren Calciums beauftragt, deren vorläufige Resultate ich kurz wiedergebe.

Die Angaben in der Litteratur über Valeral, Valeraldehyd und Valeron, erhalten bei der Destillation des Calciumisovalerianats, weichen sehr von einander ab. Nach E. Schmidt²⁾ siedet Valeraldehyd bei 97—98°, Valeron bei 180—181°. Nach Chancel³⁾ siedet Valeral bei 110°. Würtz⁴⁾ findet denselben Sdp. (108—110°). Ebersbach⁵⁾ giebt für Valeraldehyd 97°, für Valeral 100—110° und für Valeron 164—166° an. Die neuesten Untersuchungen

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 71, 270 ff.

²⁾ Diese Berichte 5, 597 [1872].

³⁾ Ann. d. Chem. 60, 318.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 134, 301.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 106, 264.

Nef's¹⁾ bestätigen diesen Siedepunkt für Valeron (Diisobutylketon). Valeral (Iso-Valeraldehyd) siedet bei 92°, bildet jedoch ein bei 82° siedendes Hydrat, dem das Wasser nur sehr schwer entzogen werden kann. Chancel²⁾ bemerkte zuerst die Bildung brennbarer Gase. Auf Letztere wurde in dieser Untersuchung besonders Werth gelegt, da sie geeignet sind, Aufklärung über die Entstehung der Ketone zu geben. Das Gasgemisch besteht vorwiegend aus Butylenen (hauptsächlich Isobutylene), deutlich nachweisbaren Mengen Propylen und wenig Aethylen, ferner aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Aethan. Die flüssigen Reactionsproducte enthalten hauptsächlich Valeral, Methylisobutylketon, ein Keton $C_7H_{14}O$, vielleicht ein in der Isobutylgruppe methyliertes Methylisobutylketon, Valeron, ein mit Valeron isomeres Keton und schliesslich beträchtliche Quantitäten höherer Ketone, die wohl durch Einwirkung der Olefine auf die niedrigeren Ketone entstanden sind. Das Reactionsproduct ist daher sehr complicirt; es wird im hiesigen Laboratorium eine ausgedehnte weitere Untersuchung desselben vorgenommen. Der ungesättigte Aldehyd $C_{18}H_{18}O = \alpha$ -Isopropyl- β -Isobutylacrolein, der oft als Begleiter des Valerals beobachtet und dessen Natur von Kohn³⁾ festgestellt wurde, konnte nicht aufgefunden werden, obwohl eine Methode ausgearbeitet wurde, die ihn leicht in einem Ketongemisch erkennen lässt. Zur Trennung und Charakterisirung hat das nach der schönen Methode von Thiele so bequem zu erhaltende Semicarbazid vorzügliche Dienste geleistet. Mit Hülfe dieses Reagens wurde es auch möglich, in dem von Williamson⁴⁾ erhaltenen Destillationsproduct von Kaliumisovalerianat und Natriumacetat das Methylisobutylketon nachzuweisen, obwohl dasselbe keineswegs ausschliesslich entsteht.

Experimentelles.

Destillation von Calciumisovalerianat zur annähernd quantitativen Bestimmung der verschiedenen Producte.

100 g Kahlbaum'schen Calciumisovalerianats wurden mittels eines Metallbades aus einem starkwandigen Destillirkolben in mässigem Tempo destillirt. Die flüssigen Producte sammelten sich in einer Bunsen'schen Waschflasche. Die Gase passirten nach Waschung mit starker Kalilauge 50 ccm in 3 Röhren vertheilte und auf 0° abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure, dann 80 g Brom und wurden schliesslich, nachdem die Luft verdrängt war, in einem Gasometer aufgefangen.

¹⁾ Dieselben sind dem Verlag der Ann. d. Chem. zur Veröffentlichung zugesandt.

²⁾ A. a. O. ³⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 126. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 81, 86.

Der Apparat war luftdicht. Die Zersetzung der Salze begann bei ca. 400° und war schätzungsweise bei 600° zu Ende. Ausbeute an Keton-Aldehyd-Gemisch 30 g. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich aus der Schwefelsäure die Butylene als farbloses, nach Petroleum riechendes Oel abgeschieden. Erhalten 8 ccm = $6\frac{1}{2}$ g. Wahrscheinlich enthalten dieselben auch geringe Mengen höherer Olefine, deren Entstehung man sich durch Methylierung vorstellen muss. Die Schwefelsäure wurde dann in Eiswasser gegossen, die Flüssigkeit von weiter ausgeschiedenen Butylenen getrennt und zweimal aus einem Oelbade destillirt. Mit Pottasche konnte dann $\frac{1}{2}$ ccm Isopropylalkohol abgeschieden werden. In den Bromvorlagen hatten sich nur $5\frac{1}{2}$ g Olefinbromide gesammelt, die dem Siedepunkt nach ($123-141^{\circ}$) aus Propylenbromid und wenig Aethylenbromid bestanden. Propylen wird zwar nach Nef, wenn rein, von concentrirter Schwefelsäure bei 0° nahezu vollständig absorbirt; wenn es mit viel anderen Gasen gemischt ist, wird die Absorption jedoch, wie man sieht, unvollständig. Die Menge der gasförmigen übrigen Producte betrug ca. 5 L. Zur Analyse derselben wurde das Kohlenoxyd mit alkalischer Kupferoxydulsalzlösung, Wasserstoff durch Ueberleiten über erhitztes Palladium, und Methan und Aethan durch Explosion mit Sauerstoff und Luft bestimmt. Das Gas enthält: 23.0 pCt. Kohlenoxyd, 23.4 pCt. Wasserstoff, 32.97 pCt. Methan, 20.61 pCt. Aethan. Obgleich sich die Zusammensetzung des Gasgemisches mit den Destillationsbedingungen ändert, geben diese Zahlen doch einen Ueberblick über die Mengenverhältnisse der gebildeten Gase.

Zur genaueren Bestimmung der Ketone und Butylene wurde die Destillation des Salzes in grösserem Maassstabe wiederholt, nur fiel diesmal die Schwefelsäure weg und die gesammten Gase passirten Bromröhren. Aus 900 g valeriansaurem Calcium wurden erhalten 287 g Keton- und Aldehyd-Gemisch, 323 g trockne Olefinbromide.

Die Letztgenannten wurden wiederholt im Vacuum fractionirt und siedeten von $35-130^{\circ}$ bei 18 mm Druck, 30 g Harz zurücklassend. Bei weitem der grösste Theil (von 280 g: 204 g) ging zwischen 40° und 51° (18 mm) über, worauf das Quecksilber rasch auf 100° stieg. Mit wenig Mühe konnten aus den höher siedenden Producten 15 g bei $101-102^{\circ}$ (18 mm) und 8 g bei $118-120^{\circ}$ (18 mm) isolirt werden, die sich der Analyse nach als isomere Tribrombutane herausstellten.

101—102°: 0.173 g Sbst.: 0.3304 g AgBr.

$C_4H_7Br_3$. Ber. Br 81.36. Gef. Br 81.27.

118—120°: 0.1918 g Sbst.: 0.3659 g AgBr.

$C_4H_7Br_3$. Ber. Br 81.36. Gef. Br 81.18.

Hier liegen wohl die beiden Tribromisobutane vor, die häufig beobachtet werden, wenn Brom auf Isobutylen einwirkt¹⁾. Die Bildung derselben muss gleichzeitig mit der Bildung von Isobutylen dibromid stattfinden, denn Letzteres wird von Brom, selbst im Rohr bei 150° zwei Stunden erhitzt, nicht angegriffen. Beide Tribromide wurden längere Zeit und im Rohr der Einwirkung von Brom ausgesetzt, doch konnte kein Tetrabromid erhalten werden.

Die von 40–51° (18 mm) siedenden Bromide, deren Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck (nicht ohne Zersetzung) 137–153° waren, konnten nicht in engere Grenzen gebracht werden. 60 g derselben (Sdp. 140–142° bei gew. Druck) wurden daher mit 1½ Mol.-Gew. alkoholischen Kali (4 Theile Alkohol auf 1 Theil Kali) in der Kälte behandelt. Die Reaction war schnell beendet, und durch Abscheiden mit Wasser wurden 27 g Monobromüre erhalten. Letztere siedeten, mit Glinsky-Apparat destillirt, von 27–93° (meist 88–92°). 8 g von 27–80° siedendes Product wurde zum Nachweis des Propylens mit 1½ Mol.-Gew. alkoholischen Kali 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck. Die Gase, quantitativ in ammoniakalische Silberlösung geleitet, verursachten in derselben einen grauweissen Niederschlag, der nach Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen auf Schlag nicht explodirte und, auf dem Platinblech erhitzt, ohne Knall verpuffte. Acetylen Silber war daher, in grösserer Menge wenigstens, nicht zugegen. Das Silbersalz, 3 g, wurde mit 3 Mol.-Gew. Jod in ätherischer Lösung unter Rückfluss eine Stunde erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Jods und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein gelber Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether alle Eigenschaften des Jodallylen diiodids²⁾, $\text{CH}_3\text{.CJ: CJ}_2$, zeigte. Im braunen Exsiccator hält sich die Substanz monatelang unverändert. Ausbeute 4½ g.

0.1626 g Sbst.: 0.2739 g AgJ.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{J}_3$. Ber. J 90.71. Gef. J 91.02.

Aus der Fraction von 80–93° = 19 g, konnten nach wiederholtem Destilliren 12 g eines von 91–93° siedenden Productes erhalten werden, welches von alkoholischen Kali im Rohr bei 100° nicht verändert wurde, daher wohl reines Bromisocrotyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CHBr}$, war.

0.1482 g Sbst.: 0.2054 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$. Ber. Br 59.26. Gef. Br 58.98.

In der Fraction 140–142° der Dibromide war also, neben Propylenbromid, hauptsächlich Isobutylenbromid vorhanden.

¹⁾ Vergl. Norton und Williams, Am. 9, 87.

²⁾ Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 308, 310. Liebermann, Ann. d. Chem. 185, 278.

Der Rest der Dibromide (Sdp. 42—49° bei 18 mm Druck) = 120 g wurde nun derselben Behandlung mit alkoholischem Kali unterworfen und 54 g von 30—96° siedende Monobromüre erhalten, von welchen 38 g bei 84—96° übergingen. 8 g der Letztgenannten wurden mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. alkoholischem Kali im Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Rohr wurde, wie vorher, mit ammoniakalische Silberlösung enthaltenden Röhren und hiernach mit einer U-Röhre verbunden, welche durch Eiskochsalz auf -10° abgekühlt war. Dann wurde geöffnet; die nur in geringer Menge ausströmenden Gase gaben in der Lösung nur Spuren eines gelben Niederschlages, aber, wenn auch wenig, condensirte Flüssigkeit in der Vorlage. Das durch Wasser aus dem Rückstande abgeschiedene Oel wurde als unverändertes Bromisocrotyl identificirt (Sdp. 90—92°). In der Fraction 142—154° der Dibromide war also neben wenig Pseudobutylen- ebenfalls hauptsächlich Isobutylen-Dibromid vorhanden.

25 g der vorher genannten, von 84—96° siedenden Olefinmonobromüre wurden nun durch abwechselnde Addition von Brom und Abspalten von Bromwasserstoff in 26 g Tetrabrombutane verwandelt, von denen ein Theil bei 220°, der andere bei 237° schmolz. Das Product war also ein Gemisch von Tetrabrompseudobutan und Tetrabromisobutan.

Analyse der Mischung beider:

0.1626 g Sbst.: 0.3281 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.56. Gef. Br 85.85.

Die letztgenannte Verbindung, $(CH_3)_2CBr.CBr_3$, welche nach Caventou¹⁾, Norton und Williams²⁾ bei 205° schmelzen soll, wurde aus Kahlbaum'schen Isobutylendibromid dargestellt und ihr Schmelzpunkt bei 217° gefunden. Als Schmelzpunkt des Tetrabrompseudobutans, $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$, geben Faworsky³⁾ 230°, Wislicenus und Schmidt⁴⁾ 243° an.

Das trockne Keton- und Aldehyd-Gemisch (= 280 g) wurde einer sehr sorgfältigen, theils mit Glinsky-Apparat, theils im Vacuum ausgeführten, fractionirten Destillation unterworfen. Das Sieden begann unter gewöhnlichem Druck bei 60° und war bei 165° (16 mm) beendet; 20 g Harz blieben zurück. Innerhalb etwa 200° ging also das Gemisch über, keinen Zweifel darüber lassend, dass man es nicht ausschliesslich mit Valeral und Valeron zu thun habe. Eine grössere Anhäufung konnte zwischen 90—100°, 115—125°, 135—145° und 160—170° beobachtet werden, doch zeigte es sich bald, dass durch Destillation eine Trennung unmöglich war. Auch die Behandlung mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin hatte keinen Erfolg, da die

¹⁾ Ann. d. Chem. 127, 96. ²⁾ a. a. O.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 144.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 313, 225.

Reactionsproducte meist ölig waren. Das von 60—80° Uebergehende, wahrscheinlich Isobutyraldehyd, war so wenig, dass es zur Untersuchung nicht reichte. Zunächst wurde nun das Valeral durch Ueberführung in Valeraldol¹⁾ auf folgende Weise entfernt: 78 g von 80—132° siedendes Destillationsproduct wurden während ½ Std. nach und nach mit 6 g pulverisirtem Aetzkali versetzt. Die anfangs eintretende milchige Trübung verschwand bald, und die Flüssigkeit nahm eine zähe Beschaffenheit an. Dann wurde in Eiswasser gegossen und dadurch das Oel abgeschieden, von welchem nach dem Trocknen über Chlorcalcium alles bei 100° (40 mm) Uebergehende abdestillirt wurde. Dies waren sämmtliche unveränderten Ketone, neben wenig nicht angegriffenem Valeral. Der Rückstand (= 27 g) war Valeraldol. Da dasselbe die Eigenschaft hat, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck grösstentheils wieder in Valeral überzugehen, wurden 20 g bei 90—95° siedendes Valeral zurückerhalten, welches, mit concentrirter, wässriger Ammoniaklösung geschüttelt, bald die seidenglänzenden Nadelchen des Isovaleraldehydammoniak vom Schmp. 54—56° abschied. Die unveränderten Ketone (= 28 g) siedeten zum grössten Theil von 114—124°, hiervon 8 g bei 115—118°, jedoch auch dieses war noch nicht rein, wie die Behandlung mit Semicarbazid zeigte. 3 g dieser Fraction wurden nämlich mit 1½ Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat und der zur Neutralisation nöthigen Menge verdünnter, wässriger Sodaauslösung versetzt und geschüttelt. Bald begann das Keton, fest zu werden, und nach 24-stündigem Stehen konnten 2.5 g Semicarbazon abfiltrirt werden. Dasselbe stellte jedoch ein Gemisch vor, und zwar konnten nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Aether ein bei 123° und ein bei 128—129° schmelzendes Semicarbazon erhalten werden²⁾. Das Letztgenannte, obgleich noch kein reines Product, widerstand jedoch weiteren Reinigungsversuchen wegen der ausserordentlich ähnlichen physikalischen Eigenschaften (gleiche Löslichkeit und Krystallform) beider Semicarbazone. Es bestand jedoch zum grössten Theil aus Methylisobutylketon-Semicarbazon (Schmp. 129—130°), wie ein Vergleich mit diesem (weiter unten beschrieben) lehrte.

Analyse des bei 128—129° schmelzenden Semicarbazons:

0.1332 g Sbst.: 29.7 ccm N (15°, 752 mm).

$C_7H_{15}N_3O$. Ber. N 26.75. Gef. N 25.84.

¹⁾ Kohn, Monatsh. 18, 189.

²⁾ Da die Schmelzpunkte der Semicarbazone je nach dem Erhitzen verschieden beobachtet werden, ist zu bemerken, dass die hier angegebenen Schmelzpunkte bei mässig raschem Erhitzen gefunden wurden. Wenn von gleichen oder verschiedenen Schmelzpunkten die Rede ist, sind dieselben immer bei gleichzeitigem Erhitzen der Substanzen an demselben Thermometer constatirt worden.

Nach nochmaliger Reinigung:

0.1008 g Sbst.: 23 ccm N (16°, 747 mm).

$C_7H_{15}N_3O$. Ber. N 26.75. Gef. N 26.21.

Das erstgenannte, bei 123° schmelzende Semicarbazon wurde mit dem sogleich zu Beschreibenden identisch gefunden. Beide Semicarbazone sind leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Wasser und krystallisiren aus Aether in langen, flachen, anscheinend tetragonalen Prismen.

7 g einer Fraction von 134—142° wurden in derselben Weise, wie vorher, in das Semicarbazon verwandelt. Auch hier begann die Semicarbazonbildung beim Schütteln in der Kälte. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren wurde ein bei 123° schmelzendes Semicarbazon erhalten, welches sich mit dem vorher beschriebenen als identisch erwies, da eine innige Mischung beider zu gleicher Zeit mit den reinen Producten schmolz. Das bei 123° schmelzende Semicarbazon gehört weder dem Dipropyl- noch dem Aethyl-isobutyl-Keton an, deren Semicarbazone weiter unten erwähnt sind, und ist daher wohl ein in der Isobutylgruppe methyliertes Ketonsemicarbazon, dessen Constitution die weitere Untersuchung aufklären muss.

0.1754 g Sbst.: 39.0 ccm N (20.5°, 744 mm).

$C_8H_{17}N_3O$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.83.

5 g Keton vom Sdp. 145—155° wurden mit Semicarbazidchlorhydrat und Sodalösung versetzt und, da in der Kälte keine Reaction eintrat, soviel Alkohol und Wasser zugegeben als zu vollständiger Mischung und klarer Lösung nöthig war. Nach mehrtägigem Stehen begann die Abscheidung von weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln. Dieselben wurden fractionirt, abfiltrirt und so zwei, bei 106—107° und bei 108—109° schmelzende Semicarbazone erhalten. (Eine Mischung beider schmolz bei 95°.) Das Letztgenannte war leicht, das andere schwerer löslich in Aether, beide waren unlöslich in kaltem Wasser und konnten durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser in weissen Nadeln erhalten werden. Das von 108—109° schmelzende Semicarbazon wurde mit dem von Nef dargestellten Semicarbazon des Valerons als identisch gefunden. Das Andere stellte ein Isomeres des Valeronsemicarbazons vor; es war identisch mit einem sogleich zu beschreibenden Product.

5 g bei 160—165° siedendes Keton wurde derselben Behandlung mit Semicarbazid unterworfen und schliesslich dieselben Producte erhalten, also ein bei 106—107° und ein bei 108—109° schmelzendes Semicarbazon. Die Analyse des Erstgenannten weist auf ein Isomeres des Valeronsemicarbazons hin.

0.1178 g Sbst.: 22.1 ccm N (18.5°, 752 mm).

$C_{10}H_{21}N_3O$. Ber. N 21.11. Gef. N 21.37.

Analyse des Valeronsemicarbazons: 0.1020 g Sbst.: 0.2248 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.1245 g Sbst.: 23.7 ccm N (16° , 742 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 60.30, H 10.55, N 21.11.

Gef. » 60.11, » 10.67, » 21.66.

Zur Erkennung etwa vorhandenen Aldehyds $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ wurde die Ketonfraction von $170-180^\circ = 21$ g mit Kalikalk, wie weiter unten beschrieben, auf $180-190^\circ$ erhitzt. Ein grosser Theil der Ketone verharzte hierbei, Säuren bildeten sich spurenweise und nur 7 g, bei $168-171^\circ$ siedend, konnten zurück erhalten werden. Die Behandlung mit Semicarbazid zeigte, dass auch in dieser Fraction Valeron vorhanden war, denn es wurde das dem Letzteren entsprechende Semicarbazon mit leichter Mühe in weissen Nadelchen (Schmp. $108-109^\circ$) erhalten.

0.1134 g Sbst.: 0.249 g CO_2 , 0.11 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 60.30, H 10.55.

Gef. » 59.89, » 10.78.

Die von $180-260^\circ$ (gew. Druck) siedenden Ketone wurden ebenfalls mit Kalikalk gereinigt, ohne dass ein besser siedendes Product erhalten werden konnte. Bemerkenswerth ist, dass Valeron sich also in der Fraction von $145-180^\circ$, also innerhalb 35° vorfand! Es wird durch Erhitzen mit Kalikalk nicht angegriffen.

Einige zum Vergleich dargestellte Ketonsemicarbazone seien hier noch angeführt. Zur Darstellung derselben kann man bei den niedrigeren Homologen einfach das Keton mit, durch Soda neutralisirtem, Semicarbazid in wässriger Lösung schütteln, wobei das Oel bald fest zu werden beginnt. Durch gelindes Erwärmen kann man die Reaction beschleunigen. Diese Semicarbazone sind ziemlich beständig, zeigen grosse Krystallisationsfähigkeit und können aus fast allen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden. Säuren spalten sie sofort. Es wurden so dargestellt:

Methyläthylketon-Semicarbazon¹⁾.

Aus Lignoïn-Benzol schöne, oft centimeterlange, farblose Nadeln, die bei $135-136^\circ$ schmelzen.

Diäthylketon-Semicarbazon.

Aus Benzol farblose, feine Nadeln, die bei 139° zu einem klaren Glase schmelzen.

0.1403 g Sbst.: 37.4 ccm N (22.5° , 746 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 29.37. Gef. N 29.46.

Die Semicarbazone müssen mit grosser Vorsicht verbrannt werden, da bei schnellem Erhitzen die Verbrennung leicht unvollständig ist; konnte doch einmal über 1 pCt. ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure dem Stickstoff entzogen werden.

¹⁾ Vergl. Scholtz, Berichte 29, 611 [1896].

Die Beständigkeit der Semicarbazone der höheren Ketone nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie vertragen kein Erhitzen, sodass man gezwungen ist, ihre Bildung in der Kälte abzuwarten, hierbei muss man, nach Neutralisation mit Sodalösung, nach und nach soviel Alkohol und Wasser zusetzen, als zur vollständigen Lösung nöthig ist. Die Reaction ist manchmal erst nach Wochen beendet. Als Reinigungsmittel eignen sich Aether oder Alkohol, in welch' Letztgenanntem alle leicht löslich sind und aus welchem sie durch Ausfällen mit Wasser in schönen Krystallen erhalten werden.

So wurden dargestellt:

Dipropylketon-Semicarbazon.

Feine verfilzte Nadelchen aus Benzol, löslich in heissem Wasser. Schmp. 133°.

Aethylisobutylketon-Semicarbazon.

Aus Alkohol mit Wasser ausgefällt, in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 143° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die bisher genannten Ketone waren von Kahlbaum bezogen.

Methylisobutylketon-Semicarbazon.

Das Keton wurde durch Spaltung des Isopropylacetessigesters mit Barythydrat und Wasser in guter Ausbeute und Reinheit erhalten; es siedete bei 114—116°. Das Semicarbazon krystallisirt aus Aether in schönen, anscheinend tetragonalen Prismen und schmilzt bei 129—130°.

Das Methylisobutylketon wurde ferner in dem Destillationsproduct von Kaliumisovalerianat + Natriumacetat nach Williamson¹⁾ nachgewiesen, obwohl es hierbei keineswegs ausschliesslich entsteht. 135 g eines innigen Gemisches gleicher Moleküle valeriansauren Kaliums und Natriumacetats wurden unter Anwendung des oben beschriebenen Apparates der Destillation unterworfen. Die Reaction begann bei ca. 250° und war schätzungsweise bei 550° zu Ende; Dauer 5 Stdn. Erhalten: 20 g Ketongemisch, 11 g Butylene, 1 g Isopropylalkohol, 4 g von 128—141° siedende Dibromide, ca. 12 L Gas, bestehend aus 27.4 pCt. Kohlenoxyd, 34.6 pCt. Wasserstoff, 37.8 pCt. Methan. Das Gas brennt mit leuchtender Flamme. Wie man sieht, sind die Producte denen, welche bei der Destillation des reinen valeriansauren Calciums erhalten werden, ziemlich ähnlich.

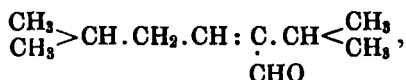
Das Ketongemisch siedete von 50—145° zum grössten Theil zwischen 100—130; jedoch nur 6 g konnten constant bei 114—118° siedend erhalten werden. Das Destillat bestand grösstentheils aus-

¹⁾ Ann. d. Chem. 81, 86.

Methylisobutylketon, da sein Semicarbacidderivat alle Eigenschaften des Methylisobutylketonsemicarbazons zeigte. Schmp. 129°.

Ueber α -Isopropyl- β -Isobutylacrolein.

Da die vorher erwähnte Oxydation dieses ungesättigten Aldehyds $C_{10}H_{18}O$, dem nach Kohn¹⁾ die folgende Constitution zukommt:



und der durch Wasserabspaltung aus Valeraldol entsteht, für die Erkennung dieses Körpers von Werth werden kann, sei der Versuch hier kurz beschrieben. Der Aldehyd wurde von Hrn. Professor Nef liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. 10 g desselben wurden mit einem pulverisirten Gemisch von 20 g Aetzkali und 20 g Kalk kurze Zeit am Rückflusskühler auf 190° erhitzt. Bald hörte das Sieden des Aldehyds auf und war die Wasserstoffentwicklung beendet. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und wenig unveränderter Aldehyd mit Aether entfernt. Darauf wurde mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Der grösste Theil desselben, 7 g, siedete bei 135° (bei 11 mm). Die so erhaltene Säure ist identisch mit der von Hell und Gäss²⁾, Hell und Schoop³⁾, sowie von Kohn⁴⁾ durch Oxydation des Aldehyds an der Luft oder mit Chromsäure erhaltenen α -Isopropyl- β -Isobutylacrylsäure. Von Isobuttersäure und Isovaleriansäure konnten nur Spuren bemerkt werden.

Da von genanntem Aldehyd bisher kein analysirbares krystallinisches Derivat erhalten worden ist, wurde derselbe der Einwirkung von Semicarbazid ausgesetzt. Wie mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirte derselbe auch hiermit leicht, doch alle Versuche, das Semicarbazon krystallinisch zu erhalten, scheiterten. Bessere Resultate wurden mit Amidoguanidin erzielt, dessen Reactionsproducte mit Aldehyden und Ketonen noch basische Eigenschaften besitzen.

1 Mol.-Gew. des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ wurde mit 1 Mol.-Gew. mit Sodalösung neutralisirtem Amidoguanidinchlorhydrat lange Zeit stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung geschüttelt. Die nachdem Verdunsten des Aethers vollständig abgeschiedenen gelben Flocken wurden nach gründlichem Waschen mit Aether aus Alkohol umkrystallisirt und in kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Säuren spalten dieselben beim Erwärmen.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Berichte 8, 369 [1875].

³⁾ Diese Berichte 12, 193 [1879].

⁴⁾ a. a. O.

0.0952 g Sbst.: 0.1624 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₁₇H₂₅N₇O₇. Ber. C 46.47. H 5.7.

Gef. » 46.52, » 5.87.

Schliesslich nehme ich mit Freuden die Gelegenheit wahr, Hrn. Professor Nef für freundliche Ueberlassung des Arbeitsgebietes und die bereitwillige Unterstützung, die er mir immer hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszusprechen.

Chicago, 9. Juni 1901.

328. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den α -Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Aethyl-Anilins.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

Phenoxyacetmethylanilid, C₆H₅.O.CH₂.CO.N(CH₃).C₆H₅.

Als Ausgangsmaterialien dienten Chlor- und Brom-Acetmethylanilid, welche von Hrn. stud. A. Pessis aus Methylanilin (2 Mol.) dargestellt wurden, indem die Base a) 70 g, b) 42 g mit 400 ccm absolutem Aether vermischt und a) mit 40 g Chloracetylchlorid, b) mit 40 g Bromacetylchlorid — in 200 ccm Aether gelöst — parthienweise versetzt wurde. Von den Halogenwasserstoffsalzen (Methylanilin-Chlorhydrat, Schmp. 120—121°, -Bromhydrat, Schmp. 98—99°) wurde abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, geschieden, dann ebenso mit Wasser behandelt, schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroïn wurden die Verbindungen rein gewonnen.

Chloracetmethylanilid, Cl.CH₂.CO.N(CH₃).C₆H₅.

Prismatische Tafeln, Habitus rhomboëdrisch mit abgestumpften Ecken, Schmp. 48°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Ligroïn, leicht löslich in heissem Ligroïn, Aether, verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, Chloroform, starkem Alkohol.

0.2809 g Sbst.: 14.25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₀ONCl. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.31.

Bromacetmethylanilid, Br.CH₂.CO.N(CH₃).C₆H₅.

Grosse, farblose, prismatische Tafelaggregate, Schmp. 69°; Löslichkeit ähnlich der der vorigen Verbindung.

0.2500 g Sbst.: 10.9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₀ONBr. Ber. Br 35.09. Gef. Br 35.00.