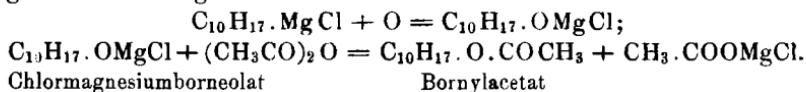


eine Stunden am Rückflusskühler so lange, bis keine Absorption von Sauerstoff mehr zu erwarten ist, auf dem Wasserbade und zersetzt nach dem Erkalten mit Eis und Schwefelsäure. Die ätherische Schicht, die mit den ätherischen Extracten der wässerigen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und concentrirt wird, enthält als Hauptproduct Borneol bis zu 72 pCt. der Theorie, daneben Hydrodicamphen, etwas unverändertes Pinenchlorhydrat und einen leicht flüchtigen, Camphan vorstellenden Kohlenwasserstoff. Das Gemenge wird unter gewöhnlichem Druck fractionirt, und es gelingt so leicht, das Borneol von Hydrodicamphen und Camphan zu trennen. Von etwas Pinenhydrochlorid wird es dann durch Krystallisation aus Ligroin befreit, aus welchem es sich in derben, glänzenden Tafeln ausscheidet. Der Siedepunkt liegt bei 212°, der Schmelzpunkt bei 203—204°, entsprechend den sich in der Literatur über Borneol findenden Angaben. Sein Acetat destilliert unter 11.5 mm bei 100—102°. Letzteres lässt sich in einfacher Weise und guter Ausbeute durch Combination des vorstehend beschriebenen Verfahrens mit dem Veresterungsverfahren nach D. R.-P. 162863 darstellen. Man zersetzt dann die durch Einwirkung von Sauerstoff auf Hydro-pinenmagnesiumchlorid erhaltene Emulsion statt mit Eis mit Essigsäureanhydrid, wobei sich direct das Acetat bildet, entsprechend folgenden Gleichungen:



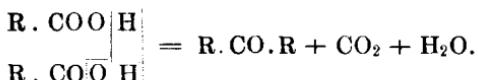
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

268. Hugo Haehn: Eine neue Bildungsweise der Ketone.

[Kurze Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. April 1906.)

Technisches Calciumcarbid reagiert schon in der Kälte mit trocknen, fetten Monocarbonsäuren, wobei sich Acetylen in reichlicher Menge entwickelt. Nimmt man diese Reaction bei höherer Temperatur vor, so kann man von den Säuren direct zu Ketonen gelangen. Es spalten nämlich zwei Moleküle Säuren gleichzeitig Wasser und Kohlensäure ab:



Das frei werdende Wasser entwickelt aus dem Calciumcarbid Acetylen und lässt Calciumoxyd bzw. Calciumoxydhydrat entstehen.

Man könnte denken, dass die Entstehung der Ketone auf einer intermediären Calciumsalzbildung mit darauf folgender trockner Destillation beruhe. Hiergegen sprechen aber verschiedene Thatsachen. Ich will nur anführen, dass die Isovaleriansäure vorzugsweise Valeron neben wenig Valeraldehyd bildet, während das isovaleriansaure Calcium, trocken destillirt, hauptsächlich Aldehyd¹⁾ giebt.

Bei der Darstellung der Ketone füllt man ein Verbrennungsrohr mit erbsengrossen Stücken von Calciumcarbid. Damit durch das zersetzte Salz keine Verstopfung des Rohres eintritt, bringt man in kleinen Abständen lose Pflöpfen von Asbestwolle dazwischen. Das Rohr wird auf einem Verbrennungsofen erwärmt und das Keton in einer als Vorlage dienende Saugflasche, die mittels Vorstoss befestigt wird, aufgefangen. Durch einen Tropftrichter lässt man am anderen Ende des Rohres die Säure langsam zufließen. Das Rohketal ist eine neutrale, braune, fluorescirende Flüssigkeit. Reagirt sie sauer, so geht die Destillation zu schnell oder das Carbid hat nicht die genügend hohe Temperatur.

Beispiele:

Ameisensäure. Ameisensäure zerfällt in Wasser und Kohlenoxyd,



das durch das Absorptionsspectrum deutlich nachgewiesen werden kann. Das Carbid wird schwach erwärmt.

Essigsäure. Essigsäure liefert zur Hauptsache ein bei 62° constant siedendes Gemisch von Aceton und einem primären Alkohol, wahrscheinlich Methylalkohol. Das Aceton gab seine charakteristischen Reactionen und der Alkohol konnte durch die Nitrolsäure charakterisiert werden.

Propionsäure. Das Diäthylketon bildet sich bei mässiger Erwärmung des Carbids ziemlich leicht. Aus 50 g Säure erhielt ich 28 g Rohketal (Theorie 29 g). Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, mit Sodalösung und 2-procentiger Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Destillation wurden 10 g reines Keton erhalten, das bei 103° siedete. Es ist eine farblose Flüssigkeit von ketonartigem Geruch.

0.1990 g Sbst.: 0.5074 g CO₂, 0.2090 g H₂O.

C₅H₁₀O. Ber. C 69.76, H 11.62.

Gef. • 69.53, » 11.66.

Mit Thiele's Semicarbazidlösung erhielt ich das Semicarbazon, das aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen krystallisiert und den richtigen Schmelzpunkt von 139° besitzt.

¹⁾ E. Schmidt, diese Berichte 5, 600 [1872].

Buttersäure liefert das Dipropylketon mit einer Ausbeute von 30 pCt. Sdp. 144—145°. Sein Semicarbazon schmilzt bei 133°. Die Reaction wurde einmal im elektrischen Röhrenofen vorgenommen und die Zersetzungstemperatur der Buttersäure als 285° bestimmt. Das Thermoelement befand sich zwischen Glasrohr und Ofen.

0.1604 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.1762 g H₂O.

C₇H₁₄O. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.79, » 12.20.

Isovaleriansäure. Aus 50 g Säure bekommt man 20 g Destillat. Dasselbe ist braun gefärbt, fluorescirt grünlich und reagirt schwach sauer. Zu Beginn der Reaction ist es frei von Aldehyden, später lassen sich kleinere Mengen nachweisen. Die ätherische Lösung wird öfters mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. 15 g Rohketon destillirt geben folgende Fractionen:

60—85° . . .	0.1 g
85—120° . . .	1 »
120—145° . . .	2½ »
145—180° . . .	5 »
Kolbenrückstand .	6 »

Die Fraction 85—120° ist eine milchige Flüssigkeit, die Valeraldehyd (Sdp. 92°) enthält. Fuchsinschweflige Säure wird sofort geröthet. Nach Dilthey¹⁾ befindet sich Valeron in der Fraction 145—180° des Rohketons, das er aus isoaleraliansaurem Calcium erhalten hat. Meine entsprechende Fraction zeigt dieselben Eigenschaften, die Dilthey von seiner Substanz angibt. Das Semicarbazon ist leicht erhältlich, schmilzt bei 95° und ist demnach ein Gemisch der beiden isomeren Semicarbazone des Valerons.

Benzoësäure. Bei dunkler Rothgluth reagirt Calciumcarbid auch mit Benzoësäure unter Bildung von Benzophenon. Um die Ausbeute zu erhöhen, wendet man ein Vacuum von ca. 20 mm an. Es resultirt ein braunes Oel, das beim Impfen mit Benzophenon sofort erstarrt. Aus Alkohol erhält man zolllange Nadeln vom Schmp. 49°. Das Oxim schmilzt bei 140°.

Die Ausbeuten an Keton bei der Calciumcarbiddestillation sind wesentlich von der Temperatur abhängig. Deshalb sollen die Versuche mit constanten Heizquellen fortgesetzt werden. Auch die Nebenproducte, die bei der Reaction reichlich auftreten, sollen alsdann genauer untersucht werden.

Ein ausführlicher Bericht über diese Arbeiten erscheint im Archiv für Pharmacie.

Königsberg, März 1906. Pharmaceutisch-chem. Universitäts-laboratorium.

¹⁾ loc. cit.