

der Anordnung der Atome im Raume zu gewinnen. Auch kann nicht genügend betont werden, dass zum Fortschritt der Theorie eine möglichst quantitative Ausarbeitung von einfachen organischen Reactionen, sowie eine Vervollkommnung von Methoden, die darauf hinarbeiten, unerlässlich ist.

Tufts College, Mass. U. S. A.

336. Arthur Michael: Ueber den Verlauf der Addition von Wasser an Hexin-2.

[Erste Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

Durch Behandlung von Hexin-2 mit Schwefelsäure erhielt Faworsky¹⁾ ein Hexanon, welches für Methylbutylketon gehalten wurde, da es ungefähr den angegebenen Siedepunkt besass und einen Niederschlag mit Natriumbisulfid lieferte. Zergliedert man Hexin-2²⁾,

$\overset{5}{\text{CH}_3}.\overset{4}{\text{CH}_2}.\overset{3}{\text{CH}_2}.\overset{2}{\text{C}}:\overset{1}{\text{C}}.\overset{6}{\text{CH}_3}$, in Betreff der Stellung der ungesättigten

Kohlenstoffatome gegenüber den übrigen Atomen im Molekül und lässt aus beiden Reihen diejenigen Atome weg, die entweder gleichwerthig sind, oder deren Werthe so nahe zusammenliegen, dass dadurch nur geringe Unterschiede in der Entropie der Reaction bedingt

werden, so ergibt sich, dass der Einfluss von $\overset{3}{\text{H}}$ und $\overset{5}{\text{CH}_3}$ auf $\overset{6}{\Delta^{\beta}}\text{C}$ und von $\overset{5}{\text{H}}$ und $\overset{3}{\text{CH}_3}$ auf $\overset{4}{\Delta^{\gamma}}\text{C}$ in Betracht kommt. Nach der Scala des Gesamteinflusses³⁾ steht $\overset{6}{\Delta^{\beta}}\text{C}$ gegen das C-Atom der Methylgruppe in einer weniger einflussreichen Stellung als $\overset{4}{\Delta^{\gamma}}\text{C}$, während dieses Verhältniss in Betreff ihrer positiven Wasserstoffatome gerade umgekehrt ist. Die fast ausschliessliche Bildung eines einzigen Ketons bei dieser Addition ist schon aus dem Grunde ausgeschlossen, weil es sich um die Differenz der Wirkung von nur mittelbar gebundenen Atomen auf die ungesättigten C-Atome des Hexins handelt. Offenbar kommt aber auf $\overset{6}{\Delta^{\beta}}\text{C}$ eine bedeutend positivere Wirkung als auf $\overset{4}{\Delta^{\gamma}}\text{C}$;

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. 37, 428 [1888].

²⁾ Der oben und untenstehende Index bedeutet die Stellung der betreffenden Atome gegen die ungesättigten C-Atome, wobei diese als I angenommen werden. Die Stellungen letzterer Atome im Molekül werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet.

³⁾ Seite 2139.

es muss daher bei der Schwefelsäure-Addition mehr vom negativen Antheil ($\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$) des Addenden an das erstere C-Atom hinzutreten. Bekanntlich verbinden sich nur solche Fettketone leicht mit Natriumbisulfit, die eine direct an Carbonyl gebundene Methylgruppe enthalten; diese Eigenschaft wurde von Degrez¹⁾ benutzt, um zu beweisen, dass die bei hoher Temperatur stattfindende Wasseraddition an Heptin-2 und Octin-2 zu Gemischen von 2- und 3-Alkanonen führt, während Béhal²⁾ schon vorher ein gleiches Resultat bei letzterem Kohlenwasserstoff erhalten hatte, als er die Verwandlung in das Keton vermittelst Schwefelsäure durchführte. Hätte die Theorie hierbei nicht als Leiterin gedient, so würde man kaum beim Ketoprodukt aus Hexin-2 die Gegenwart eines Gemisches vermuthet haben, denn es besass einen ziemlich constanten Siedepunkt und bei der Behandlung mit Bisulfit ging es völlig und verhältnissmässig leicht in Lösung, wobei sich reichliche Mengen Doppelsalz bildeten. Bei der Untersuchung von Gemischen der 2- und 3-Ketone zeigte es sich aber, dass, obwohl Hexanon-3 allein keinen Niederschlag mit dem Sulfit liefert und nur schwierig in Lösung geht, es dennoch bei Gegenwart von Hexanon-2 ziemlich leicht aufgelöst werden kann. Das Reactionsproduct wurde nun nach der Semicarbazidmethode³⁾ untersucht, wobei sich ergab, dass es zu etwa 55—57 Theilen aus dem Hexanon-2 und zu 45—43 Theilen aus dem 3-Keton bestand.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Hexanon-3.

Die Methode zur Gewinnung von Ketonen aus Acylchloriden und Zinkalkylen lässt sich dadurch vereinfachen, dass an Stelle des Zinkalkyls eine ätherische Lösung des Zinkalkyljodids zur Anwendung kommt⁴⁾.

In einer schräg gestellten Kühlerretorte⁵⁾ und in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd wurde ein Gemisch von 48 g Aethyljodid, 22 g granulirtem

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 3, 209 [1896].

²⁾ Bull. Soc. chim. 48, 705 [1887]; 50, 359 [1888].

³⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 349 [1899]; 72, 543 (Fussnote); diese Berichte 34, 4038 [1901]. In der Fortsetzung der Untersuchung zwischen Semicarbazonbildung und Constitution von Carbonylderivaten konnte nachgewiesen werden, dass auch andere Ketongemische durch entsprechende Abänderung der Semicarbazidmischungen quantitativ bestimmt werden können. Man kann sogar die Acidität der an die Base gebundenen Säuren durch das Verhalten des Salzes gegen gewisse Ketone in kurzer Zeit ermitteln. Die Untersuchung soll später mitgetheilt werden.

⁴⁾ Michael, Amer. chem. Journ. 25, 423 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 4058 [1901].

Zink, 15 g trockenem Aether und einigen Tropfen Zinkäthyl so lange erwärmt, bis das Jodid in Zinkäthyljodid verwandelt war. Zu der stark abgekühlten Lösung wurden 25.6 g (90 pCt. der Theorie) Propionylchlorid tropfenweise zugelassen, das Reactionsproduct auf Eisstücke gegossen und alsdann ausgeäthert. Die filtrirte ätherische Lösung wurde mit Sodalösung extrahirt, scharf getrocknet und, nach Verjagen des Aethers durch schwaches Erwärmen, fractionirt. Das Keton siedet von 123—123.5° (corr. 765 mm).

Versuche zur Scheidung von Hexanon-2 und Hexanon-3 vermitteltst Natriumbisulfits.

Obwohl reines Hexanon-3 beim Schütteln mit einer concentrirten Bisulfitlösung nur schwierig und unvollständig in Lösung geht¹⁾ und beim Stehen bei Zimmertemperatur keinen Niederschlag liefert, ist dies nicht mehr der Fall, sobald es sich um ein Gemisch der isomeren Ketone handelt.

6 g von 2- und ein Gemisch von 6 g des 2- und 4 g des 3-Derivats wurden mit der fünffachen Menge Bisulfitlösung (spec. Gew. 1.364 bei 15°) einen Tag lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Der Einfluss des Hexanons-3 zeigte sich sehr deutlich, denn mit dem 2-Keton bildeten sich fast sofort Krystalle; nach 5 Minuten war der zunächst entstandene, halbfeste Kuchen in vereinzelte, deutlich ausgebildete Krystalle übergegangen. Beim Gemische zeigte sich dagegen der Niederschlag erst nach einigen Minuten, und die Bildung desselben ging auch jetzt nicht nur viel langsamer vor sich, sondern er besass keine deutlich ausgebildete, krystallinische Form. Nach dem Trocknen und Fractioniren der aus den Doppelverbindungen zurückgewonnenen Ketone wurden bei Anwendung des einheitlichen Ketons 5.2 g. aus dem Gemisch dagegen 6.2 g gewonnen. Es ist daher Hexanon-2 in Lösung geblieben, während vom 3-Derivat ein Theil in den Niederschlag übergegangen ist.

Da das Bisulfitdoppelsalz beim 2-Keton beständiger als beim Hexanon-3 ist, wurde versucht, ob letzteres Keton nicht durch Ausäthern eines Gemisches der Doppelsalze zu entfernen wäre.

Der obige Versuch wurde daher wiederholt mit dem Unterschied, dass die Gemische, nachdem sie 3 Stunden geschüttelt worden waren, fünf Mal mit 30 ccm Aether extrahirt wurden. Die Auszüge wurden mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser und nach dem Trocknen über geschmolzenem Kaliumcarbonat je mit 8 g Phenylhydrazin versetzt. Die nach Verjagen des Aethers zurückbleibenden, aus den Hydrazonen und überschüssigen Basen bestehenden Rückstände wurden mit einem Ueberschuss von Eisessig und etwas Wasser versetzt und dann erschöpfend mit Petroläther ausgeschüttelt, wobei nur die gebildeten Hydrazone in Lösung gingen. Nach dem Ausschütteln der Auszüge mit Sodalösung und Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bei 75° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Aus dem Versuch mit Hexanon-2:

¹⁾ Popoff, Ann. d. Chem. 161, 290 [1872].

wurden 6.3 g der Bisulfitverbindung und 4.6 g des Hydrazons erhalten, was etwa je 3 g des Ketons entspricht, während aus dem Gemisch 7.4 g von ersterem und 10.2 g von letzterem Körper gewonnen wurden, was 3.6 resp. 5.5 g Keton entspricht.

Das verschiedene Verhalten der isomeren Ketone gegen Natriumbisulfit lässt sich daher weder zu ihrer Trennung, noch zu ihrer quantitativen Bestimmung herbeiziehen.

Quantitative Bestimmung von 2- und 3-Ketohexan vermitteltst Semicarbazids.

Die Fähigkeit zur Bildung von Semicarbazonen aus Aldehyden und Ketonen ist eine von unmittelbarer ultramolekularer Atomwirkung so abhängige Eigenschaft, dass sich neutrale Lösungen des Semicarbazids in Säuren verschiedener Acidität nicht nur als vortreffliches Reagens zur qualitativen Unterscheidung derselben eignen, sondern man kann durch entsprechende Auswahl der Säure auch eine ziemlich genaue Methode zur quantitativen Bestimmung solcher Körper begründen. Zum Zweck der Bestimmung von Hexanon-2 in Gegenwart von Hexanon-3 wurde die Thatsache benützt, dass ersteres Keton mit saurem Semicarbazidphosphat ein Semicarbazon bildet, was beim Hexanon-3 nicht der Fall ist. Die angewandte Semicarbazidlösung wurde durch Auflösen von 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, 2.5 g Phosphorsäure von 89 pCt., 3.6 g Semicarbazidchlorhydrat und Verdünnen des Gemisches bis zum Gewicht von 30 g hergestellt. Es wurden nun gleiche Gewichte von reinem Hexanon-2 und dem zu untersuchenden Gemisch von 2- und 3-Derivat in kurzen Probirröhrchen abgewogen, diese mit der Semicarbazidlösung versetzt und gut verschlossen. Die Röhrchen wurden dann 2 Tage lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Dann wurden die Niederschläge unter Druck auf kleinen, tarirten Filtern gesammelt und in der Weise ausgewaschen, dass man 5 Tropfen Wasser auf einmal auf den Niederschlag fallen liess und vor dem neuen Zusatz gut absaugte. Die Fällungen wurden nun bis zum constanten Gewicht im Vacuum getrocknet. Um die Methode zu prüfen, wurden zunächst Gemische von bekanntem Gehalte hergestellt und auf diese Weise analysirt.

I. Reines Hexanon-2.

II. Gemisch von 0.2716 g von 2- und 0.0452 g von 3-Derivat.

III. " " 0.2106 " " " " 0.1048 " " " .

IV. " " 0.1608 " " " " 0.1571 " " " .

In jedem der Versuche wurden 3 ccm Semicarbazidlösung angewandt und die Niederschläge mit 3.5 ccm Wasser ausgewaschen.

Versuch	Menge Substanz g	Gewicht an Carbazon g	pCt. an Hexanon-2	Gefunden
I	0.3160	0.3016	100	—
II	0.3168	0.2670	85.7	88.3
III	0.3154	0.2224	66.8	70.6
IV	0.3171	0.1709	50.7	53.9

Im Besitz eines Verfahrens, die isomeren Ketone annähernd quantitativ zu bestimmen, haben wir die oben beim zuerst beschriebenen Versuch zur Trennung vermittelt Natriumbisulfit aus dem Niederschlag und aus der Mutterlauge erhaltenen Gemische von Ketonen nach der Semicarbazidmethode analysirt.

0.3263 g reines Hexanon-2 gab 0.3512 g Semicarbazon.

0.3265 g aus dem Bisulfitderivat gewonnenes Keton gab 0.2761 g Semicarbazon.

0.3262 g aus der Mutterlauge gewonnenes Keton gab 0.0981 g Semicarbazon.

Nach diesen Resultaten enthielt das aus dem Niederschlag und das aus der Mutterlauge gewonnene Keton 78.6 resp. 27.3 pCt. an Hexanon-2.

Addition von Wasser an Hexin-2.

12 g reines Hexin (Sdp. 84—84.5°, corr. 762 mm) wurden nach und nach und unter Umschütteln in 60 g mit Eiswasser gekühlter Schwefelsäure (5 Theile Säure auf 1 Theil Wasser) eingetragen. Nach einigen Minuten wurde die Lösung gelblich und nahm dann allmählich Bernsteinfarbe an. Das stets kalt gehaltene und häufig gut durchgeschüttelte Gemisch zeigte nach einer Stunde nicht mehr den penetranten Geruch des Kohlenwasserstoffs; sie wurde dann auf zerstoßenes Eis gegossen und mit Dampf behandelt. Der grössere Theil des gebildeten Ketons ging leicht über und wurde vom mitgegangenen Wasser getrennt. Dieses wurde dann nochmals mit Dampf behandelt und lieferte noch etwas Keton. Neben dem Letzteren wurde in geringer Menge ein gelbliches, in Wasser sehr schwer lösliches Oel gebildet, welches viel schwieriger als das Keton mit Wasserdampf überging, sodass letzteres schon vor dem Auftreten desselben im Destillat aus der Schwefelsäuremischung verjagt war. Es ist daher vorthellhaft, die Operation vor dem Auftreten des gelben Oels im Destillat zu unterbrechen. Nachdem das Keton zunächst über geschmolzenem Kaliumcarbonat, dann durch kurze Behandlung mit wenig Phosphorsäureanhydrid getrocknet war, betrug die Menge 13.2 g. Diese siedete zwischen 123—128°, wobei der weitaus grösste Theil zwischen 124—125° überging. Eine Verbrennung dieses Productes zeigte, dass es fast reines Hexanon darstellte:

0.2502 g Sbst.: 0.6580 g CO₂, 0.2745 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0.

Gef. » 71.7, » 12.2.

Behandelt man Hexanon-2 oder -3 mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Semicarbazidacetat, so bilden sich die entsprechenden, schwer löslichen Semicarbazone in fast quantitativen Ausbeuten. Um sicher zu sein, dass es sich beim obigen Gemische nur um Ketone handelte, wurden 5 g des Productes in das Semicarbazon übergeführt und dasselbe durch Behandlung mit Schwefelsäure wieder in das Keton zurückgewandelt. Das scharf getrocknete Oel (4.5 g) sott zwischen 123—128°.

0.1612 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.1769 g H₂O.

C₈H₁₂O. B.r. C 72.0, H 12.0.

Gef. » 72.1, » 12.2.

Ferner wurden 4 g des Gemisches mit Natriumbisulfit behandelt, wobei die gleichen Erscheinungen zu Tage traten, die oben für ein Gemisch des 2- mit dem 3-Keton beschrieben sind. Aus dem Niederschlag wurden 2.4 g zwischen 125—128° siedenden und aus der Mutterlauge 1.0 g zwischen 123—126° siedenden Ketones gewonnen.

Es wurden nun diese Producte nach der Semicarbazidmethode analysirt:

I. Reines Hexanon-2.

II. Gemisch von 0.1858 g Hexanon-2 und 0.1171 g Hexanon-3; d. h. 61.3 pCt. an ersterer Verbindung.

III. Bei 123—128° siedendes Ketongemisch.

IV. Bei 123—128° siedendes Ketongemisch, welches vorher der Semicarbazidbehandlung unterworfen worden war.

V. Das gleiche Gemisch wie IV.

VI. Aus dem Bisulfitniederschlag gewonnenes Keton.

VII. Aus der Mutterlauge vom Bisulfitniederschlag gewonnenes Keton.

Versuch	Menge Substanz g	Gewicht an Semi- carbazon g	pCt. an Hexanon-2
I	0.3023	0.3518	100
II	0.3029	0.2243	63.7
III	0.3025	0.1902	54.1
IV	0.3022	0.1994	56.7
V	0.3026	0.2016	57.3
VI	0.3022	0.2590	73.6
VII	0.3024	0.1094	31.1

Tufts College, Mass. U. S. A.