

Sitzung vom 8. Juli 1872.

Präsident: Hr. H. Wichelhaus.

Nach Genehmigung des letzten Protocolls werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. F. von Czarnowsky, Berlin;

2) als auswärtiges Mitglied

Hr. Al. Watt aus Edinburgh, Leipzig.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Zur Infection des Bodens und Bodenwassers von Prof. Dr.
Fr. Goppelsröder.

Mittheilungen.

158. Ernst Schmidt: Notizen über einige Ketone.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Wichelhaus.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Vergleichung der Siedepunkte der Ketone der Fettsäurereihe nach den Angaben, wie dieselben bis jetzt von den verschiedenen Beobachtern vorliegen,

		Siedepunkt.
Aceton	$\text{CH}_3 \text{CO CH}_3$	56°
Propion	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{CO C}_2 \text{H}_5$	100°
Butyron	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{CO C}_3 \text{H}_7$	144°
Valeron	$\text{C}_4 \text{H}_9 \text{CO C}_4 \text{H}_9$	166°*)
Capron	$\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{CO C}_5 \text{H}_{11}$	165°**)
Oenanthon	$\text{C}_6 \text{H}_{13} \text{CO C}_6 \text{H}_{13}$	264°***)

muss es befremden, dass die Regelmässigkeit in der Siedepunktsdifferenz nicht auch bei dem Valeron und Capron vorhanden sein soll, um so mehr, da das Oenanthon in seinem Siedepunkte annähernd dem

*) Ebersbach, Annal. d. Chem. 106, 268.

**) Brazier und Gossleth *ibid.* 75, 266.

***) v. Uslar und Seekamp *ibid.* 108, 79.

berechneten (276°) entspricht; ja es muss im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen, dass die Siedepunkte des Valerons und Caprons, zweier Ketone, welche sich um 2 (CH_2) unterscheiden, zusammenfallen und der des nächstliegenden Homologen, des Oenanthons, plötzlich um 100° höher liegen soll.

In der Absicht die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf die Ketone der Fettsäurereihe zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung zu machen, stellte ich einige derselben in beträchtlicher Menge dar und machte hierbei eine Anzahl von Beobachtungen, welche theils die früheren bestätigen und erweitern, theils aber auch corrigiren. So fand ich denn auch in der That, dass die Ketone der Baldriansäure und Capronsäure bei einer ganz anderen Temperatur sieden, als es nach den bisherigen Angaben von Ebersbach, Brazier und Gossléth der Fall sein soll. Was zunächst die Darstellungsweise der untersuchten Ketone betrifft, so erhielt ich dieselben durch trockene Destillation der betreffenden Kalksalze, wählte jedoch zu dieser Operation nicht, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, eine Retorte, sondern ein langes, ziemlich weites eisernes Rohr, in welchem das Kalksalz in dünner Schicht ausgebreitet und im Verbrennungsofen, von hinten nach vorn allmählig mit dem Erwärmen vorschreitend, erhitzt wurde. Es empfiehlt sich dieses Verfahren namentlich bei Darstellung grösserer Quantitäten von Ketonen einestheils durch die Kürze der Zeit, in welcher es sich ausführen lässt, anderentheils aber auch durch die grössere Reinheit des Rohdestillats, indem durch die gleichmässige, allmählig vorschreitende Erhitzung die Bildung anderweitiger Zersetzungsprodukte, wie es bei der Destillation aus Retorten unvermeidlich ist, fast vollkommen verhindert wird. Die früheren Angaben empfehlen zur Darstellung der Ketone einen Ueberschuss von Kalk anzuwenden, es ist dies jedoch durchaus nicht vortheilhaft, indem hierdurch die Aldehydbildung, welche an und für sich stets in grösserer oder geringerer Menge eintritt, nur noch bedeutend vermehrt wird; es empfiehlt sich daher, um das lästige Schmelzen und Aufblähen der Kalksalze zu vermeiden, einen Zusatz von kohlen-saurem Kalk zu machen.

Die so erhaltenen Rohprodukte wurden von dem mit übergegangenem Wasser abgehoben, durch Chlorcalcium entwässert und einer oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. — Ich stellte so das Propion, Butyron, Valeron, Capron und Methylcapron dar.

Das Propion ist nach seiner Entdeckung von Morley*), von Freund**), Wanklyn***) und in jüngster Zeit erst von Popoff †)

*) Annal. d. Chem. 78, 167.

**) ibid. 118, p. 1.

***) ibid. 140, 211.

†) ibid. 161, 286.

untersucht worden. Ich kann nur im Wesentlichen die früheren Angaben bestätigen. Das Rohprodukt, welches ich bei der Destillation des propionsauren Kalks erhielt, fing bei 80° an zu sieden, die Hauptmenge desselben ging aber zwischen 100 und 105° über, woraus sich leicht bei wiederholter Destillation ein constant siedendes Produkt erhalten liess. Das reine Propion siedet bei 100 — 101° und besitzt ein spec. Gewicht von $0,813$ bei 20° (Popoff $0,815$ bei $17,5^{\circ}$). Popoff giebt an, dass das Propion mit Mononatriumsulfid eine krystallisirbare Verbindung eingehe; mir ist es nicht gelungen, dieselbe darzustellen, obschon ich eine frisch bereitete, sehr concentrirte Lösung des Mononatriumsulfids und ein durch Siedepunkte und Analyse als rein charakterisirtes Propion anwendete.

	Berechnet.	Gefunden.
C	69,76	69,61
H	11,63	11,80

Selbst nach mehrtägigem Stehen, unter zeitweiligem Umschütteln und Abkühlen des Gemenges konnte keine Ausscheidung von Krystallen wahrgenommen werden, wogegen gewöhnliches Aceton, sowie Methyl-Valeron und Methyl-Capron schon nach einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse erstarrten. Es scheint überhaupt zur Bildung dieser Verbindungen das Vorhandensein der Methylgruppe unbedingt erforderlich zu sein, denn von den einfachen Ketonen giebt nur das Dimethylketon Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien, wogegen die gemischten, die Methylgruppe enthaltenden Ketone, nicht allein der Fettsäurereihe, sondern auch, soweit die Beobachtungen reichen, der aromatischen Reihe dieselben mit Leichtigkeit eingehen. Die bezügliche Zusammenstellung der Ketone, welche Wichelhaus in dem neuen Handwörterbuch der Chemie giebt, wird hierdurch nicht unrichtig, sondern geht in diesen Beobachtungen auf.

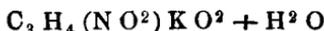
Das Butyron und seine Derivate sind erst kürzlich von Kurz*) untersucht worden. Ich habe die Versuche theilweise wiederholt und kann die bezüglichen Angaben im Allgemeinen bestätigen. Das Keton der Gährungsbuttersäure siedet constant bei 144° und besitzt ein spec. Gewicht von $0,819$ bei 20° (Kurz $0,820$ bei 20°). Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht dasselbe keine Verbindung ein. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig darauf ein unter Bildung einer öligen Flüssigkeit, welche bereits von Chancel**) und später von Kurz als Nitropropionsäure beschrieben wird. Die Analyse des Kalisalzes derselben, welches ich dargestellt habe, lieferte folgende Resultate:

*) Annal. d. Chem 161, 205.

**) ibid. 52, 295.

	Berechnet.	Gefunden.
C	20,56	20,39
H	3,42	3,50
N	7,95	—
O	45,69	—
K	22,33	22,21

Zahlen, welche allerdings einer Verbindung von der Formel



entsprechen.

Valeron. Die bisherigen Angaben über das Valeron sind sehr widersprechender Natur und beweisen nur, dass die betreffenden Beobachter kein reines Keton, sondern Gemische, vermuthlich mit Valeraldehyd und anderen bei der Destillation der Valeriansauren Salze entstehenden Produkte unter den Händen hatten. Nach Loewig*) soll das Valeron unter 100° sieden, eine Angabe, welche bereits von Chancel**) in Zweifel gezogen wurde, mit der Vermuthung, dass Loewig wohl den Aldehyd nicht aber das eigentliche Keton der Valeriansäure untersuchte. Ebersbach***) fand den Siedepunkt bei 164—166°; da er jedoch diesen Körper nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung hatte, so liegt auch hier die Vermuthung nahe, dass das von ihm untersuchte Keton ein Gemisch verschiedener Destillationsprodukte war.

Das Rohprodukt der Destillation des baldriansauren Kalks fängt bei 85° an zu sieden, der grösste Theil desselben geht jedoch zwischen 90 und 120° über, dann steigt das Thermometer schnell auf 175° und nur eine verhältnissmässig geringe Menge destillirt noch bis 187° über. Aus dem zwischen 90 und 120° aufgefangenen Destillate liess sich durch wiederholte Destillation eine beträchtliche Menge einer bei 97—98° siedenden Flüssigkeit gewinnen, welche nach der Analyse und nach ihren sonstigen Eigenschaften sich als Valeraldehyd erwies.

	Berechnet für $C_3 H_{10} O$.	Gefunden.
C	69,76	69,51
H	11,63	11,82

Aus den zwischen 175 und 187° übergegangenen Produkten liess sich das Valeron durch wiederholte Destillation als eine constant siedende Flüssigkeit isoliren. Wie bereits erwähnt, ist die Ausbeute an reinem Valeron eine sehr geringe; 100,0 Rohdestillate lieferten nicht ganz 10,0 reines Keton, die Hauptmenge desselben besteht aus Valer-

*) Pogg. Ann. 42, 412.

**) Comptes rendus 21, 905.

***) Annal. d. Chem. 106, 268.

aldehyd, gemengt mit geringeren Quantitäten anderweitiger Produkte, von deren Untersuchung ich absehen musste, da ich daraus keine constant siedenden Körper isoliren konnte. Das reine Valeron ist eine klare, farblose, bei längerem Aufbewahren blassgelblich werdende Flüssigkeit, von ätherischem, entfernt an Valeriansäure erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe siedet bei 181—182° und besitzt bei 20° ein spec. Gewicht von 0,833. In Wasser ist das Valeron unlöslich, wogegen es sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löst.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C	76,06	75,88	75,79
H	12,70	12,86	12,85

Mit sauren schwefligsauren Alkalien lässt sich das Valeron nicht verbinden, es kann daher leicht von dem beigemengten Aldehyd getrennt werden.

Phosphorchlorid zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, erst beim Erwärmen tritt eine Reaction ein, vermuthlich unter Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten. Brom wirkt schon in der Kälte auf das Valeron ein, heftiger noch bei gelindem Erwärmen. Concentrirte Salpetersäure greift das Valeron heftig an, namentlich bei gelinder Erwärmung. Verdünnt man nach Vollendung der Reaction die resultirende Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein öartiges Produkt ab, welches, nach wiederholtem Waschen mit Wasser, in Alkohol gelöst, mit Kali neutralisirt und mit Silberlösung versetzt, einen krystallinischen stickstoffhaltigen Niederschlag ergibt.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C ₄	20,0	—	—
H ₆	2,5	—	—
N	5,84	—	—
Ag	45,0	44,92	45,04
O ₄	26,66	—	—

Es würden diese Silbermengen ziemlich genau einem nitrobuttersaurem Silber von der Formel C₄ H₆ (N O₂) Ag O₂ entsprechen. Neben diesem Körper entstehen bei Behandlung des Valerons mit Salpetersäure noch Baldriansäure und Oxalsäure.

Capron. Nach den Angaben von Brazier und Gossleth*), welche das Capron in geringer Menge durch Destillation des capronsauren Baryts erhielten, ist dasselbe eine bei 165° siedende Flüssigkeit,

*) Annal. d. Chem. B. 75, p. 256.

es scheinen mir jedoch diese Beobachtungen mit einem Produkte gemacht zu sein, welches entschieden kein reines Capron war, denn von 110,0 rohen Capron, welche ich aus dem capronsauren Kalk dargestellt habe, gingen zwischen 160 und 170° nur sehr geringe Mengen über. Die Flüssigkeit fing bei 90° an zu siedeln; es gingen jedoch bis 150° nur wenige Tropfen über, dann stieg das Thermometer rasch bis 200°. Die Hauptmenge destillierte zwischen 210 und 230° und nur eine unbedeutende Quantität eines bräunlichen Liquidums blieb in dem Siedekolben zurück. Es lag auf der Hand, dass in diesem, ungefähr 60,0 betragendem Destillate das Capron zu suchen war, und in der That liess sich auch hieraus eine beträchtliche Menge einer bis auf den letzten Tropfen constant siedenden Flüssigkeit isoliren.

Das Capron ist eine vollkommen farblose, bei längerem Aufbewahren gelblich werdende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet bei 220—221° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,822 bei 20°. Schon beim Abkühlen durch verdunstenden Aether erstarrte es zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C	77,64	77,48	77,56
H	12,94	12,95	13,05

In seinem Verhalten gegen Mononatriumsulfid, Phosphorchlorid und Brom gleicht das Capron dem Valeron. Erwärmt man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt eine kräftige Einwirkung. Verdunstet man vorsichtig, nach vollendeter Reaction, die überschüssige Salpetersäure, so bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, aus welcher sich allmählig schuppenförmige Krystalle von rhombischer, tafelförmiger Gestalt ausscheiden. Dieselben scheinen der Krystallform und auch ihrem sonstigen Verhalten nach mit dem von Dessaigne*) durch längere Einwirkung von Salpetersäure auf Valeriansäure dargestellten Körper identisch zu sein. Silbersalze, welche ich aus beiden darstellte, ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet für	Gefunden.	
		I aus Capron.	II aus Valeriansäure.
C ₅	23,62	23,29	—
H ₈	3,15	3,47	—
N	5,52	—	—
Ag	42,52	42,39	42,49
O ₄	25,19	—	—

*) Annal. d. Chem. 79, S. 374.

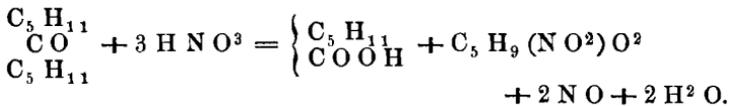
Es stimmen diese Zahlen mit dem Nitrovaleriansauren Silber von der Formel $C_5 H_8 (NO^2) Ag O_2$ überein.

Als fernere Produkte entstehen neben diesem Körper, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Capron, noch Capronsäure und Oxalsäure.

Ob diese, bei Behandlung des Butyrons, Valerons und Caprons entstehenden Körper wirkliche Nitrosäuren sind, muss fernerer Versuchen vorbehalten werden, indem mir momentan von diesen Körpern nur so wenig zur Verfügung stand. Die Menge, in welcher sie sich bilden, ist eine so geringe, dass ich Reductionsversuche, sowie vollständige Analysen damit nicht vornehmen konnte.

Jedoch aus dem gelinden Verpuffen dieser Körper in der Wärme und der intensiv gelben Farbe, welche auftritt, wenn man die Lösung derselben mit Alkalien versetzt, sollte man vermuthen, dass sie in die Gruppe der Nitrokörper gehören.

Was die Bildungsweise dieser Körper anbetrifft, so scheint diese in der Weise vor sich zu gehen, dass das Carbonyl des Ketons in Verbindung mit einem HO sich an das eine der beiden Alkoholradikale lagert und so die entsprechende Fettsäure liefert, wogegen das andere, gewissermaassen im *status nascendi*, in den betreffenden Nitrokörper umgewandelt wird. Z. B.:



Es wird diese Annahme bestätigt durch den Umstand, dass bei Behandlung der betreffenden Ketone mit Salpetersäure stets die gleichnamige Fettsäure und die nächst niedrigere Nitrosäure gebildet wird; also aus dem Valeron Valeriansäure und Nitrobuttersäure, aus dem Capron Capronsäure und Nitrovaleriansäure, ferner auch dadurch, dass bei Behandlung des Methylcaprons mit Salpetersäure kein derartiger Nitrokörper entsteht, sondern Capronsäure und Essigsäure. Wie bereits bemerkt, sind die Mengen, in welchen sich diese Körper bilden, verhältnissmässig sehr geringe, indem sich weitere Zersetzungsprodukte bilden, wofür schon die Oxalsäure spricht, welche stets in nicht unbedeutender Menge auftritt.

Ich veröffentliche diese noch unvollständigen Resultate, weil ich zunächst nicht beabsichtige, diese an und für sich mühsamen Untersuchungen weiter fortzusetzen, da momentan bereits eine Anzahl von Chemikern sich mit den Nitrokörpern der Fettsäurereihe beschäftigen und zwar anscheinend auf einem Wege, welcher glatter und lohnender zu sein scheint, als der von mir eingeschlagene.

Die folgende Tabelle, welche die Siedepunkte einer Anzahl von Ketonen enthält, zeigt, dass dieselben in ziemlich regelmässigen Inter-

vallen liegen. Wenn auch die Siedepunkte des Valerons, Caprons und Oenanthons nicht genau den berechneten entsprechen, so nähern sie sich doch jetzt denselben so, dass sie zu der Vermuthung berechtigen, das von Guckelberger dargestellte Caprylon sei ebenfalls kein reines Produkt gewesen, was eine nähere Untersuchung dieses Körpers bestätigen dürfte.

		Siedepunkt.
Aceton	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	56°
Propion	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	100°
Butyron	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	144°
Valeron	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	$181\text{—}182^\circ$
Capron	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	$220\text{—}221^\circ$
Oenanthon	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	264°
Caprylon	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	$178^\circ (?)$

Schliesslich will ich noch des Methyl-Caprons $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, welches ich durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und capronsaurem Kalk erhielt, erwähnen. Dasselbe ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei $155\text{—}156^\circ$ siedet. (Popoff 144° *) (nach Schorlemmer's Lehrbuch p. 211 bei 152°) und bei 20° ein spec. Gewicht von 0,813 (Popoff 0,828 bei 0°) besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	73,68	73,45
H	12,28	12,32

Wie bereits erwähnt, erstarrt dieser Körper mit Mononatriumsulfid schon nach einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse.

Berlin, im Juni 1872.

159. C. Freese: Zur Geschichte der Eisenphosphorete.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer der letzten Pariser Correspondenzen dieser Berichte S. 534 findet sich die Notiz, dass am 27. Mai Hr. Sidot der Pariser Academie über ein neues Phosphoreisen Fe^4P berichtet habe. Die Methode, nach welcher Hr. Sidot dieses vermeintliche Phosphoret erhielt, ist bereits vor 5 Jahren von mir in einer grösseren Arbeit über die Eisenphosphorete (Poggendorff's Annalen Bd. 132, S. 225) als eine den Eigenschaften der Eisenphosphorete nicht Rechnung tragende be-

*) Annal. d. Chem. B. 145, p. 283.