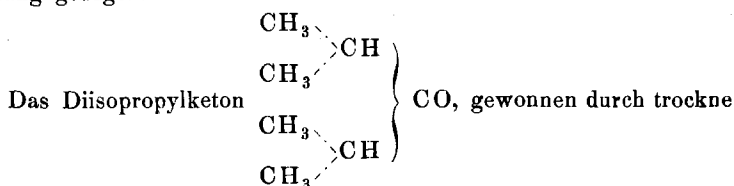


### 395b. Reinh. Münde: Ueber Diisopropylketon und Methylisopropylketon.

(Eingegangen am 16. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Während die Ketonabkömmlinge der normalen Buttersäure durch die Arbeiten von Chancel<sup>1)</sup>, Kurtz<sup>2)</sup>, Grimm<sup>3)</sup> und Anderen eingehend bekannt geworden sind, waren die der Isobuttersäure bisher nur wenig untersucht und in ihren Eigenschaften präcisirt, ich habe es daher auf Veranlassung des Hrn. E. Schmidt unternommen letztere näher zu characterisiren, und zwar wurden zunächst das Diisopropylketon und das Methylisopropylketon in den Bereich der Untersuchung gezogen.



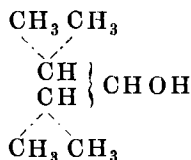
Destillation von reinem isobuttersaurem Kalk nach Angaben von Schmidt<sup>4)</sup> und wiederholte Fractionirung des Rohproductes, ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem, ätherischen, etwas camphorartigem Geruche, welche bei 124–126° siedet (Popoff 120 bis 130°)<sup>5)</sup> und bei 17° ein spec. Gewicht von 0.8254 besitzt.

In Wasser ist das Keton nur in Spuren löslich, leicht und in jedem Verhältniss dagegen in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln.

Saure schweflige Alkalien geben mit demselben keine Verbindung, wogegen es eine reducirende Einwirkung auf ammoniakalische Silberlösung ausübt. Bei der Oxydation resultiren Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Nascirender Wasserstoff verwandelt das Diisopropylketon in einen secundären Alkohol der zahlreichen Gruppe der Heptylverbindungen, sowie gleichzeitig in ölige, hochsiedende Produkte, in denen wohl das betreffende Pinakon zu suchen sein dürfte.

Der hierbei entstehende Heptylalkohol, dessen Constitution naturgemäss durch die Formel



<sup>1)</sup> Ann. 52, p. 296.

<sup>2)</sup> Ann. 161, p. 206.

<sup>3)</sup> Ann. 157, p. 249.

<sup>4)</sup> Diese Ber. V, 598.

<sup>5)</sup> Diese Ber. VI, 1255.

ausgedrückt wird, siedet bei 131—132° C.<sup>1)</sup> und hat bei 17° ein spec. Gewicht von 0.8323.

Derselbe besitzt einen angenehm ätherischen, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, ist theilweise in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäurelösung geht derselbe wieder in das Diisopropylketon über.

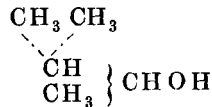
Das Methylisopropylketon  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \} \text{CO, in analoger Weise}$

aus einem molekularen Gemenge von isobuttersaurem und essigsurem Kalk dargestellt<sup>2)</sup> und durch oft wiederholte Fractionirung aus dem stark Aceton-haltigen Rohdestillat isolirt, bildete eine wasserhelle, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 93—94° und spec. Gew. 0.811 bei 15° C. Dasselbe ist identisch mit dem von Frankland und Duppa aus dimetylacetonkohlen-saurem Aethyl durch Kochen mit Kalihydrat erhaltenen Körper. (Siedepunkt 93.5, spec. Gew. 0.8099 bei 15°).

Natriumbisulfit liefert damit eine krystallinische Verbindung, wogegen ammoniakalische Silberlösung davon nicht verändert wird.

Oxydirende Agentien zerlegen es in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Nascirender Wasserstoff führt das Keton in einen secundären Amylalkohol von der Formel



über, welcher bei 108° siedet und bei 17° ein spec. Gew. von 0.827 besitzt.

Derselbe ist identisch mit dem von Wurtz<sup>3)</sup> und später von Kolbe<sup>4)</sup> aus Jodamylen dargestellten Amylenhydrat. (Siedepunkt 108°, spec. Gewicht 0.826 bei 3°.)

Oxydirende Agentien verwandeln denselben zunächst wieder in das Methylisopropylketon und bei weiterer Einwirkung schliesslich letzteres in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Auch bei der Reduction des Methylisopropylketon, resp. Ueberführung desselben in den bezüglichen Alkohol entstehen schwer sie-

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt dieses Alkohols fällt ziemlich zusammen mit dem des isomeren Dimethylisobutylcarbinols von Pawlow (129—131°), welches derselbe in dem neuesten Hefte der Annalen beschreibt. Schmidt.

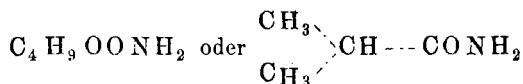
<sup>2)</sup> Annal. 157, p. 251.

<sup>3)</sup> Annal. 125, p. 114.

<sup>4)</sup> Jahresb. 1864, p. 503.

dende ölige, vermuthlich das entsprechende Pinakon enthaltende Produkte, welche jedoch bisher, ebensowenig wie die bei der Darstellung des secundären Heptylalkohols gewonnenen, in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnten.

Schliesslich möchte ich noch des Isobutyramids



Erwähnung thun, welches aus dem bei der Darstellung der Isobuttersäure gewonnenem isobuttersaurem Isobutyl durch Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 170° dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt in dünnen, schuppenförmigen, glänzenden Krystallen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der krystallinischen Verbindung wurde bei 124.5°, der der sublimirten bei 122° gefunden, ich halte jedoch den ersteren, obschon er sonderbarer Weise um 9.5° höher liegt als der des normalen Butyramids, für richtiger, da bei der Sublimation eine kleine Menge des Amids sich zersetzt haben kann.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im August 1874.

### 396. A. Rinne und Th. Zincke: Ueber Orthodinitrobenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In diesen Berichten (Bd. VII, S. 869) haben wir ein neues Dinitrobenzol beschrieben, welches neben dem schon länger bekannten beim Nitriren von Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure entstanden war, und das, seinen Reductionsprodukten zufolge, der Parareihe angehören musste. Jetzt ist es uns gelungen, auch noch das dritte, der Orthoreihe angehörige Dinitrobenzol aus dem auf erwähnte Weise gewonnenen rohen Dinitrobenzol abzuscheiden und in völlig reinem Zustande darzustellen.

In der citirten Abhandlung haben wir erwähnt, dass sich nach dem Auskrystallisiren des Metaderivates aus der alkoholischen Mutterlauge krystallinische Krusten absetzen, welche das Paraderivat enthalten. Die neben diesem letzteren noch vorhandene Substanz schien uns damals wesentlich aus dem gewöhnlichen Dinitrobenzol zu bestehen; wir konnten sie jedoch, wie sich bald zeigte, nicht auf den richtigen Schmelzpunkt bringen; nach mehrmaligem Auskrystallisiren aus reinem Alkohol lag derselbe ziemlich constant bei 57—60° und die ausgeschiedenen Krystalle hatten leidlich das Ansehen einer reinen Ver-