

128. G. G. Henderson, J. A. R. Henderson und I. M. Heilbron: Über die selektive Absorption von Ketonen.

(Eingegangen am 20. Februar 1914.)

Seit einiger Zeit haben wir uns mit der Untersuchung der Absorptionsspektren verschiedener Ketone im Ultraviolett beschäftigt, und dabei sind wir zu einer Reihe von Schlußfolgerungen allgemeineren Charakters gelangt, welche auf die selektive Absorption dieser Klasse von Verbindungen Bezug nehmen. Diese Schlußfolgerungen sind nun in ziemlich bedeutendem Umfange bereits von Rielecki und Henri<sup>1)</sup> vorweg genommen worden, und zwar in einer außerordentlich interessanten Abhandlung, welche sie vor kurzem in diesen »Berichten« publiziert haben. Trotzdem erscheint es uns wünschenswert, von den Ergebnissen unserer eigenen Beobachtungen hier Mitteilung zu machen, und zwar einerseits, weil diese Beobachtungen in mancher Hinsicht mit denen der genannten Autoren nicht in Übereinstimmung stehen, und andererseits besonders auch aus dem Grunde, weil wir<sup>2)</sup> aus unseren Beobachtungen bereits gewisse theoretische Vorstellungen abgeleitet haben, die sich auf die Ursache der selektiven Absorption beziehen.

Die selektive Absorption der Ketone ist in erster Linie zweifellos darauf zurückzuführen, daß die Moleküle dieser Klasse von Verbindungen eine oder auch mehrere Carbonylgruppen enthalten; aber das bloße Vorhandensein einer Carbonylgruppe scheint an sich nicht ausreichend zu sein, um die zu beobachtenden Erscheinungen befriedigend zu erklären. So fanden wir beispielsweise bei unseren Versuchen, daß das Aceton und solche Homologe desselben, welche eine  $\text{CH}_2\text{CO}$ - oder  $\text{>CH.CO}$ -Gruppe enthalten, sämtlich ein charakteristisches Absorptionsband aufweisen, das bei etwa  $\frac{1}{\lambda} 3600$  beginnt; ferner ergibt sich aus dem Studium der Tafeln I und IA, daß die Absorptionskurven dieser Ketone praktisch mit einander identisch sind. Andererseits zeigt aber das Hexamethyl-aceton,  $(\text{CH}_3)_3\text{C.CO.C}(\text{CH}_3)_3$ , das keine  $\text{CH}$ -Gruppe mehr in Nachbarstellung zum Carbonyl aufweist, zwar noch eine starke allgemeine Absorption, läßt aber gar keine oder höchstens nur noch eine sehr schwache Andeutung eines Absorptionsbandes erkennen. Aus diesen Tatsachen ist demnach augenscheinlich mit Recht der Schluß zu ziehen, daß die Absorption beim Aceton eher auf das Vorhandensein des Komplexes  $\text{.CO.CII} <$ , als auf die  $\text{CO}$ -Gruppe allein zurückgeführt werden muß.

<sup>1)</sup> B. 46, 3627 [1913]. <sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 89, 414 [1914].

Es wird jetzt allgemein angenommen, daß die selektive Absorption auf das Vorkommen von Schwingungen innerhalb des Moleküls der absorbierenden Verbindung zurückzuführen ist, und daß die Partikeln, deren Schwingungen die selektive Absorption in den sichtbaren und den ultravioletten Regionen des Spektrums hervorrufen, in ihren Dimensionen kleiner als die Atome sind und wahrscheinlich den Valenz-Elektronen entsprechen. Frühere Beobachter hatten nun die Hypothese aufgestellt, daß die Absorption der Ketone vielleicht auf gewisse intramolekulare Schwingungen zurückgeführt werden müsse, die als eine Folge des ständigen Wechsels zwischen der Keto- und der Enol-Form anzusehen sei. Gegen diesen Gedanken sind jedoch so viele Argumente geltend gemacht worden, daß er jetzt wohl definitiv als nicht länger haltbar aufgegeben werden muß. Eine andre Erklärung für die Ursache der selektiven Absorption läßt sich jedoch finden, wenn man annimmt, daß die Carbonylgruppe das Oszillationszentrum darstellt und außerdem auch das Vorhandensein von Restvalenzen in jener Gruppe im Auge behält.

Bei der vor einiger Zeit von Gebhard<sup>1)</sup> aufgestellten Theorie der Valenz wird die Annahme gemacht, daß jedes Atom eine gewisse Maximalaffinität besitzt, die entweder ganz oder auch nur zum Teil ausgenutzt sein kann, wenn das betr. Atom mit andren Atomen verbunden ist, und daß, sobald die Bindung zwischen zwei an einander gefesselten Atomen in irgend einer Weise gelockert wird, an jedem der beiden Atome als freie Partial- oder »ionisierte« Valenz eine Restaffinität zutage treten muß, da der Gesamtbetrag der Affinität eines jeden Atoms als konstant anzusehen ist. Diese freien Partialvalenzen, die als subsidiäre Affinitätskräfte zu wirken vermögen, werden aber aller Wahrscheinlichkeit nach bei solchen Atomen in die Erscheinung treten, die durch 2- oder 3-fache Bindung an einander gefesselt sind, z. B. also auch bei den die Carbonylgruppe bildenden Atomen; sie können aber auch in erster Linie durch andre Einflüsse dazu veranlaßt werden, sich zur Geltung zu bringen.

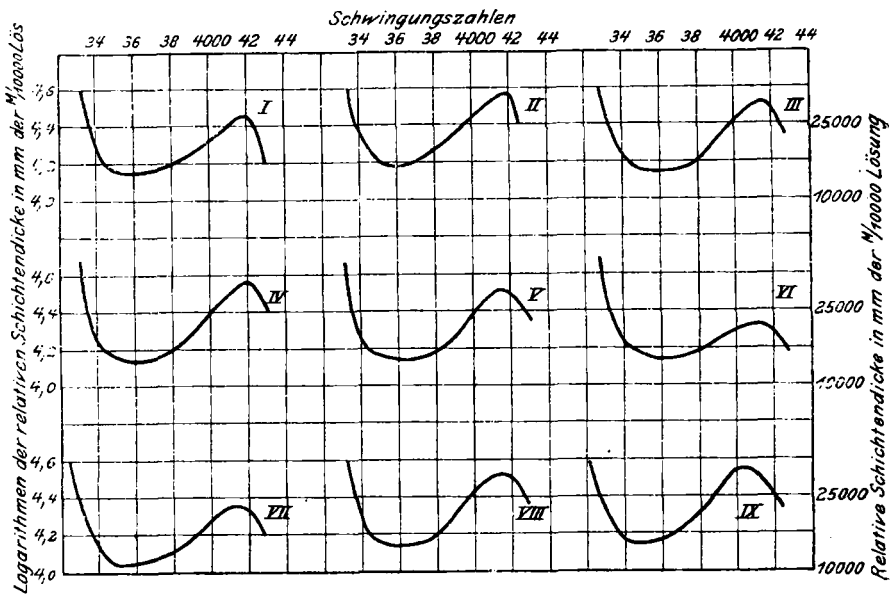
Durch eine Modifikation dieser Vorstellungen kommt man nun zur Aufstellung des Begriffes einer gewissen Form von intramolekularen Schwingungen, auf welche man die selektive Absorption zurückführen kann. Wir wollen zu diesem Zweck die folgenden Annahmen machen: 1. daß die selektive Absorption durch Schwingungen innerhalb des Moleküls hervorgerufen wird, die dadurch zustande kommen, daß instabile Ringsysteme sich rasch

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 84, 561 [1911].

hinter einander bilden und alsbald wieder aufgesprengt werden, daß also — mit andren Worten — das Molekül als solches sich andauernd in einem Zustande des Hin- und Herschwingens zwischen zwei verschiedenen Phasen befindet; 2. daß die vorübergehende Bildung solcher Ringsysteme dadurch zustande kommt, daß die freien Partialvalenzen, die unter bestimmten Bedingungen ihre Wirksamkeit geltend machen können, in erster Linie an den die Carbonylgruppen zusammensetzenden Atomen in die Erscheinung treten.

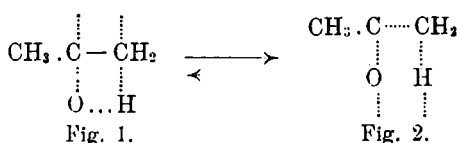
Beim Aceton z. B. nehmen wir an, daß die Bindung zwischen den Atomen der Carbonylgruppe durch die Anziehungskraft gelockert wird, die eines der benachbarten Wasserstoffatome auf das Sauerstoffatom ausübt, und daß dann als direkte Folge hiervon freie Partialvalenzen an den Atomen der Carbonylgruppe auftreten können. Weiterhin lockert dann die Fesselung eines Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom die Bindung zwischen diesem Wasserstoffatom und demjenigen Kohlenstoffatom, mit welchem es in Verbindung steht, und infolgedessen tritt auch an diesem Kohlenstoffatom eine freie Partialvalenz zutage. Es bildet sich somit in dem Aceton-Molekül ein Zustand heraus, wie ihn Fig. 1 (S. 879) veranschaulicht, in der die Partial-

Tafel I.



- I. Aceton. II. Methyl-äthyl-keton. III. Methyl-isopropyl-keton.  
 IV. Methyl-isobutyl-keton. V. Methyl-hexyl-keton. VI. Methyl-nonyl-keton.  
 VII. Pinakolin. VIII. Dipropylketon. IX. Diisopropylketon.

valenzen durch punktierte Linien angedeutet sind. Die freien Valenzen an den Kohlenstoffatomen sind im Sinne Gebhards von entgegengesetztem Vorzeichen und streben deshalb danach, sich gegenseitig auszugleichen; sie können dies aber nur dadurch erreichen, daß sie auf die Affinität der durch Partialvalenzen mit einander verbundenen beiden Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine Zugwirkung ausüben, und das Ergebnis ist dann, daß diese Bindung auseinanderreißt und nunmehr die durch Fig. 2 erläuterte Phase zustande kommt. Sobald aber die Partialvalenzen der Kohlenstoffatome sich gegenseitig abgeseigt haben, wird das Molekül wieder in seinen ursprünglichen, durch Fig. 1 zum Ausdruck gebrachten Zustand zurückkehren, und es sind nunmehr von neuem die Vorbedingungen für den Übergang in den durch Fig. 2 erläuterten Zustand des Moleküls gegeben. Das Gesamtergebnis der geschilderten Vorgänge muß demnach ein Oszillieren zwischen den beiden durch Fig. 1 und 2 dargestellten Phasen des Moleküls sein. Den durch die Elektronen hervorgerufenen Störungen, welche infolge dieser Oszillationen auftreten werden, schreiben wir die selektive Absorption des Acetons zu<sup>1)</sup>.

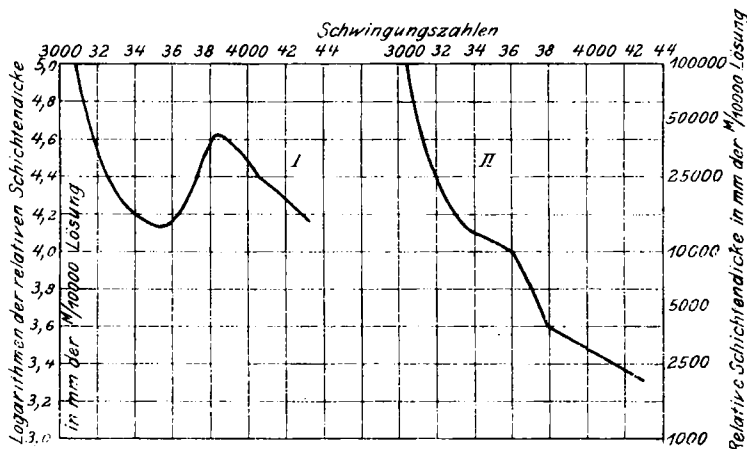


Im Sinne dieser Hypothese werden Schwingungen ähnlicher Art auch in den Molekülen solcher Aceton-Homologen auftreten können, welche eine  $>\text{CH}\cdot\text{CO}$ -Gruppe enthalten, und dementsprechend müssen auch die charakteristischen Absorptionskurven dieser Substanzen im wesentlichen mit denen des Acetons übereinstimmen. Tatsächlich ergibt sich aus den Kurvenbildern der Tafel I, daß die Wirklichkeit dieser theoretischen Folgerung entspricht. Weiterhin kann aber auch das Fehlen von selektiver Absorption bei den Alkoholen mit Hilfe der voranstehend entwickelten Theorie leicht er-

<sup>1)</sup> Eine der eben entwickelten Ideen in gewissem Sinne verwandte Vorstellung der Ringschließung und -öffnung als Ursache der selektiven Absorption und der Färbung hat schon Hantzsch entwickelt, z. B. in seinen Veröffentlichungen über konjugierte *aci*-Nitroverbindungen vom Typus  $\text{R}\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}\cdot\text{OH} \end{array}$ , in welchem X ein beliebiges negatives Radikal bedeutet (B. 45, 85 [1912]); vergl. ferner die Arbeit des gleichen Verfassers über die Indandione und Bis-indandione (A. 392, 286 [1912]) u. a.

klärt werden, weil das Sauerstoffatom in dieser Klasse von Verbindungen durch zwei einfache Vollvalenzen abgesättigt erscheint und demgemäß, da somit die zur Entwicklung freier Partialvalenzen notwendigen Voraussetzungen fehlen, auch die Möglichkeit zu intramolekularen Schwingungen, wie wir sie bei den wirklichen Ketonen

Tafel I a.



I. Pentamethyl-aceton. II. Hexamethyl-aceton.

voraussetzen dürfen, hier nicht gegeben ist. Ferner trägt unsere Theorie auch der Tatsache Rechnung, daß, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Versuche, die Semicarbazone der aliphatischen Ketone keine selektive Absorption zeigen; denn in diesen Verbindungen ist eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff vorhanden, und es tritt keine Ringschließung ein, weil es an einer für das Auftreten freier Partialvalenzen genügenden Anziehungskraft zwischen Stickstoff und Wasserstoff fehlt.

Nach den Beobachtungen von Bielecki und Henri<sup>1)</sup>, sowie von Hantzsch und Scharf<sup>2)</sup> sind die Absorptionskurven der Fettsäuren gänzlich verschieden von der des Acetons. Zur Deutung dieser Unterschiede machen wir die Annahme, daß in den Carboxylsäuren überhaupt keine normale Carbonylgruppe vorhanden ist und das Wasserstoffatom mit jedem der beiden Sauerstoffatome durch unter einander gleichwertige Partialvalenzen verbunden ist, wie dies die nachstehende allgemeine Formel  $R.C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} H$  zum Ausdruck bringt<sup>3)</sup>. Obgleich demnach im Sinne dieses Symbols auch hier ein

1) l. c.

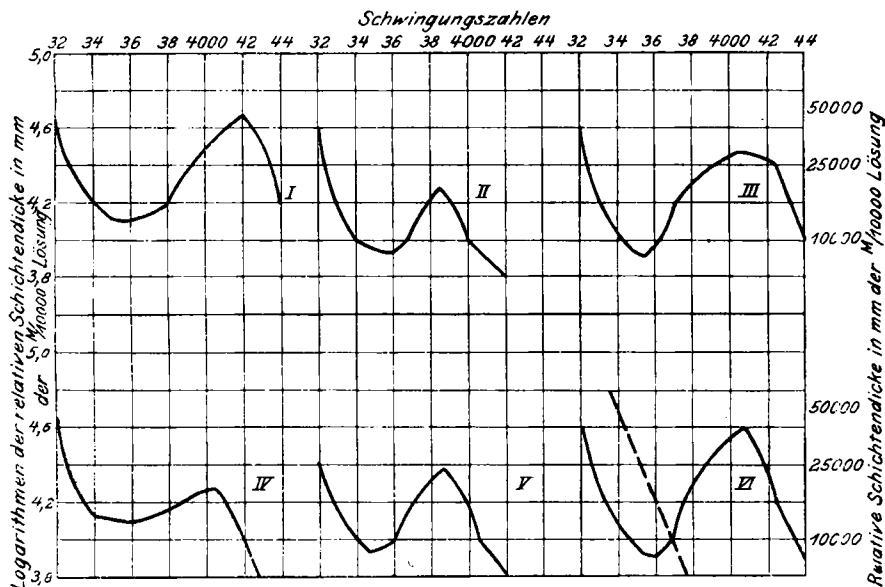
2) B. 46, 3570 [1913].

3) cf. Bielecki und Henri, l. c.

Ringsystem zustande kommt, so gehört dieses cyclische Gebilde doch nicht zu denen, welche zum Auftreten von selektiver Absorption Veranlassung geben, denn hier wird ein an sich instabiles statisches Gebilde aus dem Grunde dauernd existenzfähig, weil es als Resultat völliger Gleichwertigkeit der einzelnen Partialvalenzen zu betrachten ist. Die Konstitution der Salze und Ester läßt sich in ähnlicher Weise durch die Formel  $R.C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} Me(R')$  wiedergeben, und man kommt, wie weiter unten gezeigt werden soll, mit Hilfe dieser theoretischen Vorstellung ohne Schwierigkeiten auch zu einer Erklärung für die Tatsache, daß beim Acetessigsäure-äthylester keine selektive Absorption zu beobachten ist.

Tafel II zeigt die Absorptionskurven des Fenchons, Camphers, Menthons und Cyclohexanon, sowie des *o*-, *m*- und *p*-Methyl-cyclohexanon. Man erkennt ohne weiteres, daß die

Tafel II.



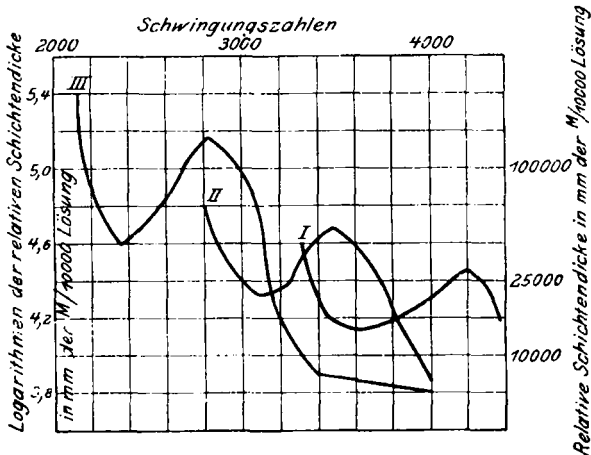
- I. Cyclohexanon    II. *o*-Methyl-cyclohexanon.  
 III. *m*-Methyl-cyclohexanon.    IV. *p*-Methyl-cyclohexanon.    V. Menthon.  
 VI. Fenchon } volle Kurve.  
       Campher }  
       Fenchon-semicarbazon (Strichkurve).

Kurven bei diesen gesättigten, cyclischen Ketonen praktisch identisch mit denen beim Aceton sind, und daß dementsprechend die Anordnung der Kohlenstoffatome zu Ringen dieser Art ohne Einfluß auf

die spezifische Absorption bleibt. Die Ursache der selektiven Absorption bei diesen beiden Klassen von Verbindungen muß deshalb die nämliche sein. — Ferner wurde der Erwartung gemäß gefunden, daß das Fenchon-semicarbazon keine selektive Absorption aufweist.

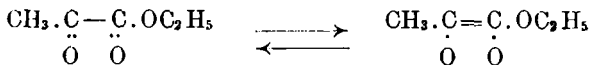
In Tafel III haben wir die Absorptionskurven des Diacetyls,  $\text{CH}_3\text{CO.CO.CH}_3$ , Brenztraubensäure-äthylesters,  $\text{CH}_3\text{CO.CO.OC}_2\text{H}_5$ , und Acetons,  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$ , zusammengestellt. Die Absorptionsbänder sind bei allen drei Verbindungen von ähnlicher Art, erscheinen jedoch bei den zuerst genannten beiden Substanzen nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben.

Tafel III.



I. Aceton. II. Brenztraubensäure-äthylester. III. Diacetyl.

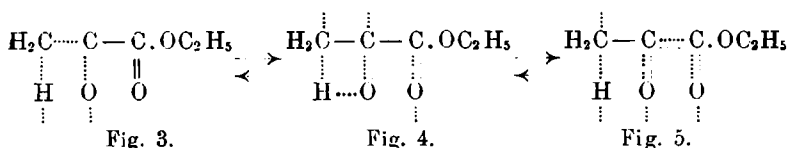
Als Ursache für das Auftreten der Bänder beim Diacetyl und Brenztraubensäureester sprechen Baly und Stewart<sup>1)</sup> die Nachbarstellung der beiden Carbonylgruppen an, welche im Sinne ihrer Auffassung eine »Isorrhopesis« zwischen den Sauerstoffatomen zur Folge hat. Dementsprechend wäre beim Ester der Brenztraubensäure ein Oszillieren zwischen den beiden Formen:



anzunehmen; es scheint uns jedoch, als ob diese Erklärung sich selbst widerspricht, denn, falls die Oszillationen, welche das Auftreten der Bänder zur Folge haben sollen, beim Diacetyl und Brenztraubensäureester identischer Natur wären, so sollte man auch erwarten dürfen,

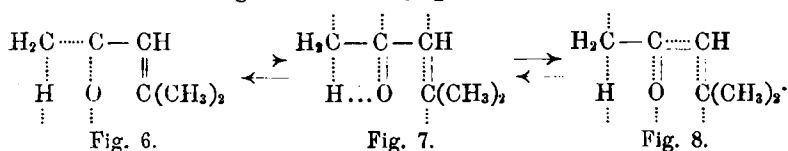
<sup>1)</sup> Soc. 89, 502 [1906]; cf. Bielecki und Henri, l. c.

daß die Absorptionskurven der beiden Stoffe ebenfalls dieselbe Lage hätten, während in Wirklichkeit ein einziger Blick auf die Tafel III erkennen läßt, daß dies keineswegs der Fall ist. Das Band des Brenztraubensäure-äthylesters liegt zwischen denen des Acetons und des Diacetyls; dies erscheint jedoch als eine natürliche Folgerung aus unserer Hypothese, welche, wie dies die nachstehenden Figuren zeigen, verlangt, daß bei dem in Rede stehenden Ester zu den Oszillationen wie beim Aceton (Fig. 3 und 4) noch weitere Oszillationen zwischen den Kohlenstoffatomen der Carbonyl- und der Carbäthoxy-Gruppe<sup>1)</sup> (Fig. 4 und 5) hinzutreten werden:

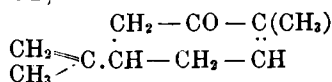


Beim Diacetyl sind zwei Aceton-Oszillationen angedeutet, während es möglich erscheint, daß noch eine weitere Oszillation durch die freien Partialvalenzen der Kohlenstoffatome in den beiden Carbonylgruppen veranlaßt werden kann.

Brannigan, Macbeth und Stewart<sup>2)</sup> haben nachgewiesen, daß das Absorptionsband des Mesityloxyds,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , welches wir auf Tafel IV reproduzieren, praktisch identisch mit dem des Brenztraubensäure-äthylesters ist, obgleich das Band bei etwas geringerer Konzentration der Lösungen bei etwa  $1/\lambda$  3200 beginnt. Beim Mesityloxyd erscheint nun die von Baly und Stewart für die Absorption des Brenztraubensäureesters gegebene Erklärung nicht mehr anwendbar; auf der andren Seite aber verursacht die Vorstellung keine Schwierigkeiten, daß in der erstgenannten Verbindung ganz ähnliche Oszillationen eintreten werden, wie wir sie weiter oben für die letzterwähnte abgeleitet haben (Fig. 6 und 7 bzw. 7 und 8):



Die beim Carvon,



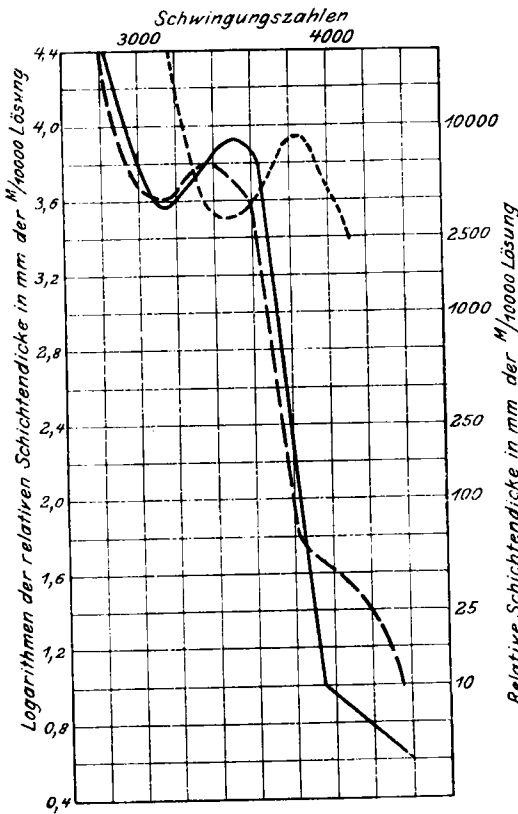
<sup>1)</sup> Hierbei ist angenommen, daß die Carbäthoxygruppe in diesem Falle unter dem Einfluß der ihr benachbarten Carbonylgruppe die ihr gewöhnlich zugeschriebene Struktur besitzt.

<sup>2)</sup> Soc. 103, 406 [1913].



und Methyl-heptenon,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , beobachteten Absorptionen bringen wir ebenfalls auf Tafel IV zur Darstellung.

Tafel IV.

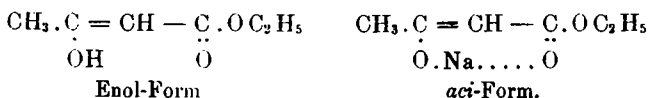


Volle Kurve: Carvon. Strichkurve: Mesityloxyd. Punktcurve: Methyl-heptenon. Wie man sieht, fällt das Absorptionsband beim Carvon praktisch mit dem beim Mesityloxyd zusammen, und dies ist auch ohne weiteres verständlich, da die Moleküle der beiden Verbindungen hinsichtlich der relativen Stellung von Carbonylgruppe und Doppelbindung ganz ähnlich gebaut sind. Die cyclische Struktur des Moleküls übt aber, wie schon weiter oben (S. 881–882) betont worden ist, als solche keinen Einfluß auf die Absorption aus. Beim Methyl-heptenon steht die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen etwas weiter entfernt von der Carbonylgruppe und beeinflusst aus diesem Grunde die auf letztgenannte Gruppe zurückzuführenden Oszillationen nicht merklich. Die Absorptionskurve des Methyl-heptenons ist deshalb der des Acetons sehr ähnlich; die Tatsache, daß sie bei etwas geringerer Konzentration auftritt, ist zweifellos einem gewissen Einfluß der Doppelbindung zuzuschreiben.

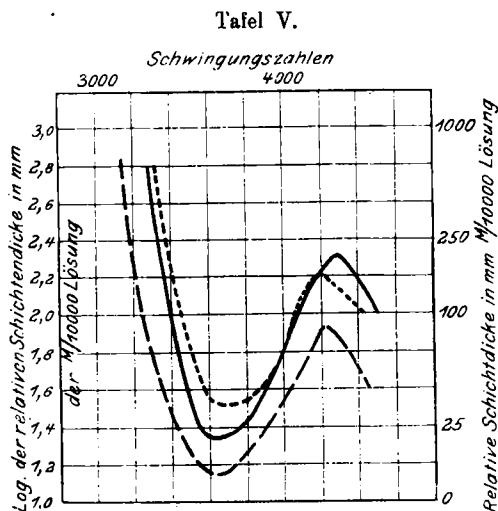
Die Tafel V zeigt die Absorptionskurven des Acetyl-acetons,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , des [Acetyl-methyl]-hexyl-ketons,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_{13}$ , und des Acetessigsäure-äthylesters,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , bei Gegenwart von Alkali. Aus den Zeichnungen läßt sich entnehmen, daß hier die Konzentrationen, bei welchen die Bänder zuerst auftreten, ganz andre sind, als bei den einfachen

Ketonen, und daß dementsprechend auch diese Bänder von Oszillationen anderer Art hervorgerufen werden dürften.

Hinsichtlich des Acetessigesters ist bereits nachgewiesen worden, daß weder die Enol-, noch die Keto-Form als solche die Erscheinung der selektiven Absorption zeigen, daß aber das Hinzufügen von Alkali bei beiden das Auftreten eines Bandenspektrums zur Folge hat. Hantzsch<sup>1)</sup> schreibt diese Absorption bei Gegenwart von Alkali der Bildung einer konjugierten *aci*-Form zu, die er von der Enol-Form ableitet:



Ein Vergleich der in Tafel V zusammengestellten Kurven hat uns zu einer ähnlichen Schlußfolgerung geführt; die einzige Differenz zwischen unserer Auffassung und der von Hantzsch liegt darin, daß unsere Ansicht auch eine Erklärung für das Fehlen der selektiven Absorption bei der Enol-Form bietet, sobald man die Annahme macht, daß die Carbäthoxygruppe mit Hilfe der Partialvalenzen in der schon weiter oben auseinander gesetzten Weise einen Ring schließt. Besitzt



Volle Kurve: Acetyl-aceton.  
Strichkurve: [Acetyl-methyl]-hexyl-keton.  
Punktcurve: Acetessigester + 1 Mol.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ .

aber der Ester die durch die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$  zum Ausdruck gebrachte Struktur, so kann sich kein anderer Ring bilden, denn in dem gesamten Molekül ist kein Sauerstoffatom mit freier Partialvalenz mehr vorhanden, und dementsprechend können auch keine Oszillationen von der Art, wie sie zum Hervorrufen der selektiven

<sup>1)</sup> B. 43, 3049 [1910].

Absorption notwendig sind, mehr eintreten. Wenn aber das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch ein Atom Metall, z. B. Natrium, ersetzt wird, so wird die Restaffinität des letzteren dazu ausreichen, um den an sich stabilen Carbäthoxy-Ring aufzusprengen, und damit kommt das Molekül nunmehr in die Lage, zwischen den in Fig. 9 und 10:

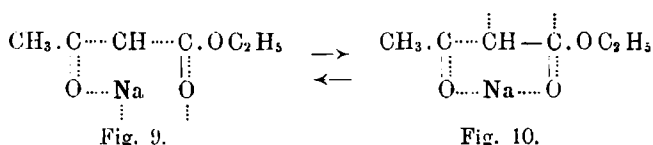


Fig. 9.

Fig. 10.

wiedergegebenen Phasen oszillieren zu können. Diese Theorie steht im wesentlichen in Übereinstimmung mit dem von Hantzsch ausgesprochenen Gedanken, der jedoch außerdem augenscheinlich auch den dynamischen Zustand innerhalb des Moleküls zum Ausdruck bringen wollte, worauf wenigstens der folgende Satz hindeuten scheint: »In der obigen *aci*-Formel ist auch das Prinzip der Vorstellungen von Baly und Desch über das Auftreten der selektiven Absorption durch Isorrhöpesis in modifizierter Form enthalten«.

Von andren Forschern ist nachgewiesen worden, daß  $\beta$ -Diketone hauptsächlich in ihren Enol-Modifikationen existieren, das Acetyl-aceton z. B. in der durch das Symbol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  ausdrückbaren Form, und wir nehmen deshalb an, daß in diesen Verbindungen ähnliche instabile Ringsysteme wie beim Acetessigester zustande kommen, und zwar infolge der Wirksamkeit der Partialvalenzen des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe und des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe. Als notwendige Folgerung aus der Hypothese, daß die intramolekularen Oszillationen beim Acetyl-aceton und dem Natriumderivat des Acetessigesters von derselben Art sind, ergibt sich aber, daß die Bänder aller dieser Verbindungen an derselben Stelle und bei ähnlichen Konzentrationen auftreten müssen. Die in der Tafel V zusammengestellten Ergebnisse unserer Versuche zeigen nun, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Einige der für unsere Versuche benutzten Ketone wurden durch Überführen in die entsprechenden Semicarbazone gereinigt, die ihrerseits bis zur Konstanz der Schmelzpunkte umkrystallisiert und schließlich mit etwas weniger als der berechneten Menge Säure zerlegt wurden. Die hierdurch in Freiheit gesetzten Ketone wurden gesammelt, getrocknet und destilliert. Ein anderer Teil unserer Ketone wurde mit Hilfe der Bisulfit-Verbindungen oder auch durch wiederholtes fraktioniertes Destillieren einheitlich gemacht.

Die Siedepunkte der so gereinigten Ketone, sowie die Schmelzpunkte der von uns dargestellten Semicarbazone stellen wir in der folgenden Tabelle zusammen:

Name des Ketons	Siedepunkt	Schmelzpunkt des Semicarbazons
Aceton . . . . .	56.2—56.3° bei 759.5 mm	—
Methyl-äthyl-keton . . . . .	79.3—79.5° » 760.4 »	—
Diäthylketon . . . . .	101—101.2° » 760.4 »	139°
Methyl-isopropyl-keton . . . . .	93—94° » 752.5 »	110°
Methyl-isobutyl-keton . . . . .	116—116.5° » 760 »	129—130°
Dipropylketon . . . . .	143—144° » 770 »	133°
Diisopropylketon . . . . .	123—124° » 765 »	142°
Methyl-hexyl-keton . . . . .	172—173° » 767 »	122—123°
Methyl-nonyl-keton . . . . .	226—228° » 751.5 »	118°
Pinakolin . . . . .	104—105° » 760 »	—
Pentamethyl-aceton . . . . .	133—134° » 760 »	—
Hexamethyl-aceton . . . . .	149—151° » 760 »	—
Diacetyl . . . . .	87—88° » 760 »	—
Cyclohexanon . . . . .	154—155° » 751 »	—
Methyl-cyclohexanon ( <i>o</i> -) . . . . .	164—165° » 738 »	—
» ( <i>p</i> -) . . . . .	163—165° » 738 »	—
» ( <i>m</i> -) . . . . .	168—169° » 738 »	—
Menthon . . . . .	209—210° » 762 »	—
Fenchon . . . . .	193° » 769 »	184°
Carvon . . . . .	227—228° » 753 »	—
Methyl-heptenon . . . . .	172—174° » 761 »	136°

Dem Carnegie-Trust, der uns die zur Beschaffung der Ausgangsmaterialien für unsere Untersuchung erforderlichen Mittel zur Verfügung gestellt hat, möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

The Royal Technical Colleges, Glasgow, Chemistry Department.

### 129. Gustav Heller: Synthese eines Isocurcumins.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1914.)

Für die Feststellung der Zusammensetzung des Curcumins,  $C_{21}H_{30}O_6$ , sind die Versuche von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> maßgebend gewesen und für die Aufstellung der Konstitutionsformel (I) die Tatsache,

<sup>1)</sup> B. 30, 192 [1897].