

# Über die Zusammensetzung der Acetonöle<sup>1</sup>

Von

Hermann Suida und Hans Pöll

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe an der  
Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Die Acetonöle sind die regelmäßigen Begleiter des Acetons, wenn dieses aus Holzessigsäure hergestellt wird. Aber auch bei der katalytischen Umwandlung reiner Essigsäure zu Aceton entstehen Öle, die mit den Acetonölen der Holzessigsäure gewisse Verwandtschaft besitzen.

Über die Zusammensetzung der Acetonöle ist nicht viel bekannt, wiewohl diese Öle ein ziemlich begehrtes Handelsprodukt geworden sind. Bloß einzelne chemische Individuen wurden in den »weißen Acetonölen«, deren obere Siedegrenze bei 120° liegt, von Wolfes<sup>2</sup> und im höhersiedenden Anteil der gelben Öle, Siedepunkt oberhalb 150°, von Pringsheim und Bondi<sup>3</sup> isoliert, ohne daß über die quantitative Zusammensetzung des Öl-gemisches irgendwelche Angaben gemacht wurden.

Es ist nicht leicht, ein solches Ölgemisch, das aus zahlreichen Komponenten besteht, quantitativ zu zerlegen und doch ist es begehrenswert, hierüber einen Aufschluß zu erhalten, da die Ketone ausgezeichnete Lösungsmittel, besonders für Zelluloseester, sind. In dieser Hinsicht bieten gerade die bis gegen 150° siedenden Anteile das größte Interesse.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir rohes, dunkles, gelbes Ketonöl aus dem Fabrikationsprozeß des Acetons, das uns von der Bosnischen Holzverkohlungs-A. G. zur Verfügung gestellt worden war. Die leicht veränderlichen Bestandteile, welche auch das starke Nachdunkeln der frisch destillierten Öle bedingen und welche ihren Wert herabsetzen, haben wir weitgehend durch Vorbehandlung mit Salzsäure und Kalk bei gewöhnlicher Temperatur entfernt.<sup>4</sup>

Die Reinigungsverluste betragen zirka 8<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Die durch diese Vorbehandlung entfernten ungesättigten Verbindungen waren also

<sup>1</sup> Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1927, p. 505.

<sup>2</sup> Chemiker-Zeitung 14, 1141 (1890).

<sup>3</sup> Ber. 58, p. 1409 bis 1416 (1925).

<sup>4</sup> Vgl. technische Reinigung von Acetonölen, D. R. P. Nr. 83.439 (1894) und D. R. P. Nr. 119.880 (1900).

von unseren Untersuchungen ausgeschlossen. Es handelt sich dabei um Aldehyde (wahrscheinlich ungesättigte) und ungesättigte Ketone, da die rohen Öle deutlich Aldehydreaktion zeigen, die gereinigten aber vollständig frei von Aldehyden sind. Die ungesättigten Ketone sind durch diese Behandlung nicht restlos zu entfernen. In dem bis  $150^{\circ}$  siedenden Anteil der gereinigten Öle fanden wir Mesityloxyd und 3-Methyl-hexen-(3)-on-(5). Es ist freilich nicht ausgeschlossen, daß diese beiden Verbindungen erst bei der Vorbehandlung der rohen Öle mit Salzsäure durch Kondensation aus Aceton einerseits und aus Aceton und Äthylmethylketon andererseits entstanden wären. Es spielt dieser Umstand jedoch keine große Rolle, da die Entstehung der Ketonöle beim Erhitzen von Graukalk zum Teil ebenfalls durch Kondensation von Primärindividuen erklärt werden muß, sich also der gleiche Vorgang schon bei der Entstehung der Öle zum mindesten abspielen kann. Jedenfalls ist der Gehalt der Öle an solchen ungesättigten Verbindungen ein sehr viel höherer. Pringsheim und Bondi<sup>1</sup> haben in den über  $150^{\circ}$  siedenden Anteilen der Öle auch reichlich ungesättigte Verbindungen, und zwar Aldehyde und Ketone nachweisen können. Eine Angabe, um welche Mengen von solchen Verbindungen es sich in den untersuchten Ölen handelt, ist in ihrer Veröffentlichung nicht enthalten. Auffallend ist, daß sie zyklische Ketone isolierten, während wir in den niedrigersiedenden Anteilen überhaupt keine zyklischen Verbindungen fanden. Auch Wolfes<sup>2</sup> hat im weißen Acetonöl Zyklopentanon gefunden. Es scheint demnach die Zusammensetzung der Ketonöle nicht immer die gleiche zu sein, sondern es hat den Anschein, daß je nach dem Grad der Erhitzung bei der Ketonbildung aus den Kalksalzen die primär entstandenen aliphatischen symmetrischen und unsymmetrischen Ketone durch Kondensation zunächst ungesättigte Ketone, weiterhin zyklische Verbindungen (Ketone und schließlich Kohlenwasserstoffe) liefern können. Andererseits ist die Bildung von Aldehyden durch den im Graukalk stets vorhandenen Ameisensäuren Kalk erklärt.

Man wird im allgemeinen um so reinere, einfache Ketone erhalten, um so weniger ungesättigte Aldehyde und Ketone und zyklische Verbindungen, je schonender die Ketonbildung, bei je niedrigeren Temperaturen sie erfolgte.

Das qualitative und quantitative Ergebnis unserer Arbeit ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Der bis  $150^{\circ}$  siedende, vorgereinigte Anteil des rohen gelben Acetonöles, d. s.  $50\%$  desselben, besteht aus folgenden Verbindungen:

---

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> l. c.

Bezeichnung der Verbindung	Beobachteter Siedepunkt bei normalem Druck	$d^{15}$ beobachtet	Gewichtsprozent von vorgereinigtem Ketonöl zirka
Aceton .....	56—57°	0·7991	2·3
Methyl-äthyl-keton [Butanon] .....	78°	0·8103	5·8
Methyl- <i>i</i> -propyl-keton [Methyl-3-butanon-2] .....	93—94°	0·815	2·1
Methyl- <i>n</i> -propyl-keton [Pentanon-2] .....	100—102°	0·8123	32·6
Methyl- <i>i</i> -butyl-keton [Methyl-4-pentanon-2] .....	116—117°	0·8156	7·6
Methyl-äthyl-aceton [Methyl-3-pentanon-2] .....	118—119°	0·8145	7·6
Äthyl- <i>n</i> -propyl-keton [Hexanon-3] .....	122—124°	0·816	0·6
Methyl- <i>n</i> -butyl-keton [Hexanon-2] .....	126—127°	0·8174	14·5
Mesityloxyd [2-Methyl-penten-(2)-on-(4)] .....	128—129°	0·8612	3·8
<i>n</i> -Propyl- <i>i</i> -propyl-keton [2-Methylhexanon-(3)] .....	130—131°	0·8216	4·6
as. Diäthyl-aceton [3-Äthyl-pentanon-(2)] .....	136—137°	0·823	9·0
3-Methyl-hexen-(3)-on-(5) .....	147—148°	0·8701	12·5
Methyl- <i>n</i> -amyl-keton [Heptanon-2] ..	151—152°	0·8202	4·6
			100·0

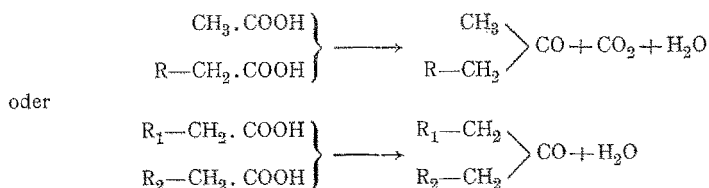
Von den angegebenen Ketonen waren bisher in den Ketonölen nachgewiesen worden:

Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon, Methylpropylketon und Methylbutylketon (Wolfes). Die anderen Verbindungen haben wir neu identifiziert. Auch diese sind durchwegs aus der Literatur bekannt, aber teilweise recht mangelhaft beschrieben.

In den Ketonölen finden sich also hauptsächlich Methylketone vor. Da die Essigsäure in Holzessig weit überwiegt, so ist es erklärlich, daß, sei es aus gemischten Kalksalzen, sei es durch die Einwirkung gewisser Salze verschiedener Säuren aufeinander, der Essigsäurerest sich mit den Resten einer Homologensäure zu einem Methylketon verbindet. Dies wird auch der Fall sein, wenn man konzentrierte Rohholzessigsäure katalytisch in Aceton und Ketone überführt.

Bei den Untersuchungen des einen von uns über dieses Kontaktaceton aus konzentrierter Rohholzessigsäure wurde Ketonöl ganz ähnlicher Art wie aus Graukalk gewonnen. Aber, wie schon

erwähnt, bildet sich Ketonöl auch bei der Verwendung von reiner Essigsäure. Nicht alle so entstandenen Ketone lassen sich durch die normale Reaktion



erklären. Es müssen auch noch Abspaltungen von  $\text{CH}_3$ -Gruppen eintreten, was damit bestätigt erscheint, daß beim Erhitzen von Graukalk unkondensierbare Gase entstehen, und daß im Abgas der Kontaktsplattung neben Kohlensäure stets Methan und Spuren von Wasserstoff aufzufinden sind. Die Kontaktsplattung ist eine weitaus schonendere Reaktion als die Ketonbildung aus den Kalksalzen. Während erstere sich glatt bei  $400^\circ$  und darunter durchführen läßt, sind für die Kalksplattung etwa  $500^\circ$  erforderlich und es werden oft höhere Temperaturen beobachtet.

Rührwerksapparate geben sohin Öle anderer Zusammensetzung als die bei gleichmäßigerer Temperatur arbeitenden Retortenapparate. Die Ketonöle der Kontaktsplattung sind reiner und weniger polymerisiert als die Öle aus den alten Rührwerksapparaten der Graukalksplattung. Die Ausbeuten an Aceton und reinen aliphatischen Ketonölen, bezogen auf die eingesetzte Rohessigsäure, steigen in der Reihe:

Rührwerke für Graukalk  $\longrightarrow$  Graukalkretorten  $\longrightarrow$  Kontaktsplattung.

Kurz, wir haben es mit einem nebenhergehenden Krackprozeß zu tun, der um so mehr verschwindet, je günstiger die Arbeitsbedingungen sind und je niedriger die Ketonbildungstemperatur liegt.

Die Vermutungen von Nef<sup>1</sup> scheinen zuzutreffen und andere Andeutungen der älteren Literatur<sup>2</sup> geben sogar experimentelle Anhaltspunkte dafür.

Wir haben uns durch Versuche vergewissert, daß der Krackprozeß mehr oder weniger hier mitspielt und berichten am Schluß des experimentellen Teiles über Ketonisierungen aus verschiedenen Gemischen von reinem, essigsauerm und buttersauerm Kalk. Wir beobachteten einerseits die Mesityloxydbildung, also Kondensation von Primärprodukten, und die Bildung von Äthylpropylketon und Methyläthylketon, welche Ketone nur durch Abspaltung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen aus den Primärketonen entstanden sein können.

<sup>1</sup> Ann. 310, 334 (1900).

<sup>2</sup> Beilsteins Handbuch, IV. Aufl., Bd. I, p. 676.

Selten findet man in der Literatur eine quantitative Aufarbeitung solcher natürlicher oder im Fabrikationsprozesse anfallender Gemenge angeführt. Es erscheint uns daher angebracht, im experimentellen Teil wenigstens auszugsweise unsere Aufarbeitungsmethodik wiederzugeben. Die erste Zerlegung der gereinigten Rohöle ist aus der Tabelle der Fraktionen zu entnehmen. Die Fraktionierung erfolgte zweimal über eine 2 m lange Kolonne mit wassergekühltem Dephlegmator. Die Zerlegung der einzelnen Fraktionen bis zum Siedepunkt 150° C. bei Normaldruck erfolgte zunächst derart, daß durch Ausschütteln mit Wasser Aceton und Butanon bei den niedrigsiedenden Fraktionen abgetrennt wurde. Die wasserunlöslichen Anteile, beziehungsweise die wasserunlöslichen Fraktionen wurden nun einer Trennung mit 40prozentiger Bisulfitlösung unterworfen. Petrenko-Kritschenko<sup>1</sup> hat gezeigt, daß die Methylketone gegenüber den anderen Ketonen eine besonders große Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung der Bisulfitverbindungen aufweisen. Es läge also eine Trennung der Ketone auf diese Weise im Bereich der Möglichkeit. Dem gegenüber steht die ältere Angabe von Michael,<sup>2</sup> daß in Gegenwart von Methylketonen auch andere Ketone teilweise in die Bisulfitverbindungen übergehen, also mitgerissen werden, daß somit eine einigermaßen scharfe Trennung auf diese Weise nicht durchführbar ist. Auch die teilweise wachsartige, ölige Beschaffenheit der Bisulfitverbindungen macht eine Reinabscheidung der Ketone auf diese Weise unmöglich. Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß sich die Bisulfitmethode trotzdem für die Trennung von solchen Ketongemischen recht gut anwenden läßt, wenn man sich des Kunstgriffes bedient, die roh abgeschiedene Masse der Bisulfitadditionsprodukte in viel reinem Wasser anzurühren, so daß die stabilen Additionsprodukte der Methylketone unzersetzt in Lösung gehen, während die labilen Verbindungen hierbei vollständig aufgespalten werden und die in Freiheit gesetzten Ketone sich als Öle klar abscheiden. Das ursprüngliche Filtrat der rohen Masse der Bisulfitverbindungen scheidet sich durch starkes Verdünnen mit Wasser ebenfalls in eine klare Lösung, welche noch Bisulfitverbindungen enthält, während die Nichtmethylketone als Öle abgeschieden werden. Diese Methode bewährte sich fast bei allen von uns untersuchten Fraktionen. Es sei nebenbei bemerkt, daß sich diese Trennungsmethode auch auf das nicht fraktionierte Acetonöl anwenden läßt.

Dort, wo die Bisulfitmethode nicht gleich zu Anfang ein günstiges Ergebnis lieferte, wurde die Trennung der Fraktionen mit Hilfe von phosphorsaurem Semicarbazid nach Michael,<sup>3</sup> beziehungsweise auch durch sorgfältige fraktionierte Destillation

<sup>1</sup> Ann. 341, 163 (1905).

<sup>2</sup> J. pr. [2], 60, 349 (1899).

<sup>3</sup> Ber. 39, 2146 (1906).

weitergeführt. Gemische von Methyketonen, die sich weder durch Bisulfitverbindungen, noch infolge der naheliegenden Siedepunkte durch fraktionierte Destillation trennen ließen, wurden der Oxydation unterworfen und durch Bestimmung der Spaltstücke identifiziert. Wegen besonderer, in einzelnen Fällen angewandter Kunstgriffe verweisen wir auf den experimentellen Teil.

Die Identifizierung der rein abgeschiedenen Individuen erfolgte durch Herstellung der Semicarbazone, der Oxime, durch oxydative Spaltung und Identifizierung der Spaltstücke, schließlich bei ungesättigten Ketonen durch Hydrierung mit Palladium, überdies wurden in einzelnen Fällen die schmelzpunkt reinen Semicarbazone gespalten und die regenerierten Ketone analysiert.

## Experimenteller Teil.

### I. Kennzeichnung des Acetonöles nach Schweizer Vorschriften:

Farbe und Durchsicht: dunkelrotbraun, klar. Dichte bei 20° C.: 0.884.

Probedestillation von 500  $cm^3$  Rohöl:

60 bis 75° .....	1.20/0
75 » 80° .....	3.6
80 » 150° .....	43.6
150 » 250° .....	39.4
Rückstand .....	12.2
	<hr/>
	100.00/0

Wasserlöslichkeit von 100  $cm^3$  in 400  $cm^3$  Wasser: 40/0.

Löslichkeit in Natronlauge, spez. Gewicht 1.35: 00/0. 200  $cm^3$  Öl in 200  $cm^3$  Natronlauge.

Löslichkeit in Schwefelsäure, spez. Gewicht 1.8. 50  $cm^3$  Öl in 50  $cm^3$  Schwefelsäure: 98 0/0.

Aufnahmefähigkeit für Brom: 2.66  $cm^3$  Ketonöl entfärben 100  $cm^3$  einer Lösung von 24.47 g  $KBrO_3$  und 87.19 g  $KBr$  pro Liter nach Ansäuern mit Schwefelsäure.

Löslichkeit in 30prozentiger Bisulfitlösung:

100 $cm^3$ Öl in 350 $cm^3$ Lösung: 90 0/0	} teils gelöst, teils ausgefällt nach einer Stunde Schütteln.
Löslichkeit in 40prozentiger Bisulfitlösung:	
100 $cm^3$ Öl in 350 $cm^3$ Lösung: 100 0/0	

Wassergehalt nach Jones: 1 00/0.

### II. Reinigung des Acetonöles:

Es wurde festgestellt, daß das günstigste Ergebnis bei geringstem Materialverlust durch Anwendung der von Reinglaß<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 38, T. 108—110 (15. V. 1919).

<sup>2</sup> D. R. P. Nr. 119.880 (1900).

angegebenen Methode bei Einhaltung folgender Bedingungen zu erzielen ist:

1. Die Menge der konzentrierten Salzsäure darf nicht weniger 8 bis 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vom zu reinigenden Öl betragen. Es muß unter Kühlung digeriert werden. 2. Nach Entfernung der Waschsäure sind die im Öl zurückgebliebenen Reste Chlorwasserstoff noch vor der Destillation durch Digerieren mit pulverisiertem Ätzkalk zu entfernen. Bei Anwendung von Kalkmilch oder anderen wässrigen Alkalien entstehen erhebliche Verluste. 3. Die folgende Destillation ist in Gegenwart von festem Ätzkalk vorzunehmen, da selbst Spuren von noch vorhandenem Chlorwasserstoff Zersetzungen in der Hitze hervorrufen. 4. Die Destillation der über 100° siedenden Anteile hat im Vakuum zu erfolgen.

Unter solchen Umständen erhält man ein Material, das frei von jedem üblen Geruch bis zur Siedetemperatur von etwa 120° farblos ist, teilweise auch farbbeständig bleibt.

Für die weitere Trennung der Bestandteile wurden 29 kg in zwei Partien in der angegebenen Weise verarbeitet, und zwar zuerst bei normalem Druck und später bei 15 mm-Druck einer zweimaligen Fraktionierung unterworfen. Es wurden bis 85° Siedepunkt in Fraktionen von 5 zu 5°, über 85° Siedepunkt (Normaldruck) bis zu Fraktion 41 in solche von 3 zu 3° zerlegt. Von den 44 erhaltenen Fraktionen wurden die ersten 18 qualitativ und quantitativ untersucht, das weitere Material, Fraktion 19 bis 44 (über 150° bei Normaldruck siedend) bleibt einer weiteren Bearbeitung vorbehalten.

Das Gesamtergebnis war folgendes:

	I Verarbeitung von 20 kg Gewichts- prozent	II Verarbeitung von 9 kg Gewichts- prozent
Verlust durch Waschen mit Salzsäure .....	3·98	4·53
Verlust durch Behandlung mit Kalk .....	3·36	3·78
Teer I (nach der ersten Destillation) .....	11·04	11·41
Teer II (nach der zweiten Destillation) .....	4·27	4·21
Gereinigtes, destilliertes Öl .....	77·35	76·08
	100·00	100·00

### III. Zerlegung des gereinigten Öles in Fraktionen.

Das Ergebnis der Destillation nach zweimaliger Fraktionierung in der schon oben angegebenen Ausführungsweise ist aus folgender Tabelle für die Aufarbeitung I und II zu ersehen:

Fraktion Nr.	Siedegrenze der Fraktion ° C.	Gewichtsprozent vom Rohmaterial		Gewichtsprozent vom gereinigten Material		$d^{20}$	
		I	II	I	II	I	II
Bei normalem Druck:							
1	56—60	0·09	0·09	0·12	0·12	0·8015	0·8014
2	60—65	0·43	0·40	0·55	0·53	0·8098	0·8096
3	65—70	0·61	0·60	0·79	0·79	0·8099	0·8098
4	70—75	1·31	1·35	1·69	1·78	0·8128	0·8125
5	75—80	0·50	0·45	0·64	0·59	0·8140	0·8142
6	80—85	1·14	1·07	1·48	1·41	0·8161	0·8160
Bei 15-mm-Druck:							
7	15—18	9·97	10·02	12·88	13·15	0·8140	0·8138
8	18—21	2·30	2·40	2·97	3·16	0·8186	0·8189
9	21—24	0·57	0·52	0·74	0·68	0·8291	0·8289
10	24—27	1·33	1·27	1·71	1·67	0·8294	0·8290
11	27—30	1·40	1·33	1·80	1·75	0·8299	0·8295
12	30—33	6·23	6·40	8·06	8·41	0·8312	0·8311
13	33—36	2·41	2·36	3·11	3·10	0·8473	0·8477
14	36—39	0·37	0·34	0·48	0·45	0·8434	0·8432
15	39—42	4·52	4·70	5·84	6·18	0·8536	0·8536
16	42—45	1·11	1·02	1·44	1·34	0·8549	0·8545
17	45—48	1·47	1·38	1·89	1·81	0·8568	0·8569
18	48—51	2·65	2·70	3·59	3·55	0·8585	0·8584
19	51—54	0·85	0·80	1·10	1·05	0·8612	0·8615
20	54—57	0·57	0·55	0·73	0·72	0·8593	0·8591
21	57—60	4·07	4·10	5·25	5·40	0·8674	0·8675
22	60—63	1·89	1·73	2·44	2·27	0·8711	0·8709
23	63—66	3·54	3·58	4·56	4·70	0·8780	0·8784
24	66—69	1·69	1·63	2·18	2·13	0·8865	0·8865
25	69—72	1·72	0·57	0·92	0·73	0·8947	0·8946
26	72—75	0·46	0·44	0·60	0·58	0·8952	0·8953
27	75—78	1·65	1·47	2·13	1·92	0·8957	0·8956
28	78—81	2·03	2·11	2·62	2·76	0·8984	0·8981
29	81—84	0·93	0·92	1·20	1·20	0·9098	0·9099
30	84—87	0·29	0·30	0·38	0·38	0·9121	0·9119
31	87—90	0·40	0·35	0·51	0·45	0·9188	0·9187
32	90—93	0·55	0·50	0·70	0·65	0·9242	0·9244
33	93—96	1·56	1·57	2·01	2·05	0·9311	0·9310
34	96—99	0·50	0·44	0·64	0·57	0·9388	0·9389



Fraktion Nr.	Siedegrenze der Fraktion ° C.	Gewichtsprozent vom Rohmaterial		Gewichtsprozent vom gereinigten Material		$d^{20}$	
		I	II	I	II	I	II
35	99—102	4·20	4·20	5·42	5·52	0·9389	0·9391
36	102—105	0·97	0·86	1·26	1·12	0·9474	0·9474
37	105—108	1·98	2·00	2·57	2·62	0·9566	0·9569
38	108—111	0·43	0·35	0·55	0·45	0·9615	0·9612
39	111—114	0·70	0·68	0·89	0·88	0·9658	0·9658
40	114—117	3·90	3·88	5·03	5·10	0·9681	0·9679
41	117—120	1·10	0·49	1·41	0·64	0·9786	0·9787
42	120—125	0·65	0·65	0·84	0·84	0·9735	0·9736
43	125—130	1·26	1·21	1·64	1·58	0·9745	0·9744
44	130—140	2·05	2·30	2·64	3·02	0·9686	0·9686
		77·35	76·08	100·00	100·00		

Die Fraktionen 1 bis 9 sind farblos und farbbeständig an Luft und Licht. Die folgenden Fraktionen sind hellgelb, die letzten dunkelgelb, aber ohne widerlichen Geruch.

#### IV. Aufarbeitung und Untersuchung der Fraktionen 1 bis 18.

##### Fraktion 1.

55 bis 60° (760 mm):

Wasserfrei, Aldehydreaktion negativ, keine Kohlenwasserstoffe, was auch für alle folgenden Fraktionen gilt; vollständig wasserlöslich, ein Oxydationsversuch mit trockenem Permanganat war ergebnislos, das Öl konnte quantitativ wiedergewonnen werden. Ein hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt von 186°.

Zusammensetzung der Fraktion: 100% Aceton.

##### Fraktion 2.

60 bis 65° (760 mm):

Vollständig wasserlöslich. Die Trennung erfolgte durch zweimalige fraktionierte Destillation und Oxydation der zwei so gewonnenen Anteile mit trockenem Permanganat. Aus der Siedekurve ließ sich das Verhältnis von Aceton zu Äthylmethylketon annähernd feststellen.<sup>1</sup>

Höhsiedende Anteile als Äthylmethylketon wurden nicht vorgefunden.

Zusammensetzung der Fraktion: 90% Aceton,

10% Äthylmethylketon.

<sup>1</sup> Vgl. Fittig, Ann. 110, 17 (1859);

Wolfes, Chem. Zeitg. 14, 1141 (1890);

Jones, Journ. soc. chem. Ind. 38, 108 bis 110 (1919).

**Fraktion 3.**

65 bis 70° (760 mm):

Vollständig wasserlöslich. Die Siedekurve zeigt nur zwei Maxima bei 60 und bei 70°. Die Ketone wurden in Bisulfitverbindung übergeführt und in 98% Ausbeute wiedergewonnen, woraus sich ergab, daß keine anderen Bestandteile zugegen sind. Es erfolgte eine Zerlegung in zwei Fraktionen, von denen jede für sich mit Permanganat oxydiert und so der Gehalt an Aceton bestimmt wurde. Der Nachlauf der Fraktionierung 70 bis 80° wurde in ein Semicarbazon übergeführt, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin den Schmelzpunkt 135° zeigte (Äthylmethylketon); daraus ergibt sich die Abwesenheit nennenswerter Mengen höhersiedender Ketone.

Zusammensetzung der Fraktion: 48% Aceton,  
52% Äthylmethylketon.

**Fraktion 4.**

70 bis 75° (760 mm):

10 cm<sup>3</sup> Öl scheiden mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser 0.45 cm<sup>3</sup> unlöslich ab, welche Menge sich auf weiteren Wasserzusatz nicht vermehrt. Der unlösliche Anteil wurde abgetrennt, die wässrige Lösung ausgeäthert, der Auszug nach Entfernung des Äthers sorgfältig fraktioniert, wobei sich ein Keton 77 bis 80° isolieren ließ. Sein Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 135°.

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>: C 46.48, H 8.59.  
Gef.: C 46.50, 46.52; H 8.58, 8.62.

Zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteiles wurde die wässrige Lösung so lange destilliert, bis eine Probe mit Chlorcalcium keine Trübung mehr zeigte, und das Destillat durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Nach sorgfältiger Fraktionierung wurde der bis 75° übergehende Anteil zweimal mit trockenem Permanganat oxydiert und der unveränderte Anteil als Aceton bestimmt.

Der höhersiedende Anteil bis 80° sowie der oxydierte Anteil der Fraktion bis 75° wurde als Butanon angesprochen. Zur Sicherheit wurden in diesem Anteil durch Oxydation mit Chromsäure die Spaltstücke ermittelt. Hierbei konnte nur Essigsäure neben Spuren von Propionsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden (als propionsaures Blei und ameisen-saures Zink), übereinstimmend mit Fittig,<sup>1</sup> Wolfes<sup>2</sup> und Buisine<sup>3</sup> war also Butanon nachgewiesen.

Zusammensetzung der Fraktion: 9.5% Aceton,  
86.0% Äthylmethylketon,  
4.5% Methylisopropylketon

(wasserunlösliches Keton, gemeinsam mit dem entsprechenden Anteil der nächsten Fraktion untersucht und identifiziert).

**Fraktion 5.**

75 bis 80° (760 mm):

In Wasser unlöslich bleiben zunächst 28% dieser wasserunlösliche Anteil wurde rektifiziert, der bis 85° übergehende Teil (wasserlöslich) wurde mit dem ersten wasserlöslichen Anteil vereint. Der wasserunlösliche Anteil (17%) siedet

<sup>1</sup> Ann. 110, 21 (1859).

<sup>2</sup> Chem. Zeitg. 14, 1141 (1890).

<sup>3</sup> Compt. rend. 128, 561 bis 564 (1899).

von 89 bis 94°, die Hauptmenge von 91 bis 93°. Das Semicarbazon aus diesem Anteil zeigt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 109 bis 110° (Methylisopropylketon).

Ber. für  $C_6H_{13}ON_3$ : C 50·30, H 9·15.

Gef.: C 50·29, 50·22; H 9·10, 9·15.

Sohin handelt es sich hier um Methylisopropylketon, ebenso wie beim wasserunlöslichen Anteil der Fraktion 4, der hier mitverarbeitet wurde. Die wasserlöslichen Anteile sieden von 74 bis 80° zu 92 $\frac{0}{10}$  und konnten sohin als Äthylmethylketon angesprochen werden.

### Fraktion 6.

80 bis 85° (760 mm):

Die Fraktion wurde in drei Teile, a) 80 bis 85°, 30 $\frac{0}{10}$ ; b) 85 bis 90°, 33 $\frac{0}{10}$ ; c) 90 bis 95°, 35 $\frac{0}{10}$ , und einen Nachlauf 95 bis 100°, 2 $\frac{0}{10}$ , zerlegt.

a) Es erfolgte sorgfältige Trennung mit Wasser und Redestillation der Anteile. Der wasserlösliche Teil, von 74 bis 80° zu 90 $\frac{0}{10}$  siedend, wurde als Äthylmethylketon angesprochen (60 $\frac{0}{10}$ ). Der wasserunlösliche Anteil siedet von 89 bis 94° zu 95 $\frac{0}{10}$  und konnte als Methylisopropylketon angesehen werden (40 $\frac{0}{10}$ ). Überdies erfolgte gleichzeitig mit den dazugehörigen Anteilen von b) und c) die Identifizierung.

b) Der wasserlösliche Anteil (30 $\frac{0}{10}$ ) siedet von 75 bis 80° zu 95 $\frac{0}{10}$  und wurde als Äthylmethylketon angesprochen (30 $\frac{0}{10}$ ). Der wasserunlösliche Teil siedet von 88 bis 100°, die Hauptmenge zwischen 93 bis 95°. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 110° (Methylisopropylketon) (65 $\frac{0}{10}$ ). Der wasserunlösliche Anteil wurde einer Oxydation mit Chromsäure unterworfen und lieferte als Spaltstücke Aceton, Essigsäure und wenig Isobuttersäure.

Nach Buisine<sup>1</sup> sind dies die Spaltstücke von Methylisopropylketon. Der zugehörige Anteil der Fraktion 5 wurde zur Identifizierung mitverwendet. Der Nachlauf des wasserunlöslichen Anteiles wurde mit dem entsprechenden Anteil der folgenden Fraktion 6c als Methylpropylketon identifiziert und aus dem Ergebnis der wiederholten Fraktionierung in seiner Menge geschätzt (5 $\frac{0}{10}$ ).

c) Der ganze Anteil war wasserunlöslich. Eine Behandlung mit Bisulfit lieferten nur krystallisierte Verbindungen, die beim Auflösen in Wasser unzersetzt blieben. Sohin konnten nur Methylketone vorhanden sein, und zwar nach den Siedegrenzen (89 bis 100°) voraussichtlich Methylisopropylketon und Methylpropylketon. Eine Trennung durch fraktionierte Destillation zur Feststellung der Mengenverhältnisse führte nicht zum Ziel. Deshalb wurde mit Chromsäuremischung oxydiert.

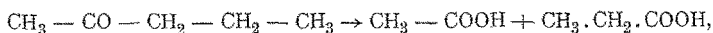
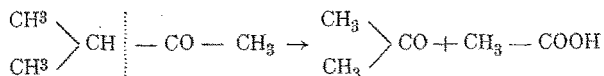
63 g Keton lieferten 27 g Aceton und 61 g Säuren vom Siedepunkt 114° bis 160°, die in zwei Partien (Siedepunkt 114 bis 121°, 34 g, und Siedepunkt 122 bis 160°, 27 g) mit Bleioxyd verdampft wurden. Die Bleisalze wurden mit kaltem Wasser aufgenommen, ihre Lösung zum Kochen erhitzt und ausgefallenes basischpropionsaures Blei abgetrennt, das Filtrat mit Zinkoxyd verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei Zinkformiat zurückbleiben mußte. Die alkoholische Lösung wurde zur Vertreibung des Alkohols verdampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die organischen Säuren ausgeäthert und rektifiziert.

Die erste Partie lieferte Säure, welche von 118 bis 120° (31 g) zu 94 $\frac{0}{10}$  siedet, die nach Siedebereich und Spezialreaktion als Essigsäure anzusprechen war. Da bei der ersten Partie keine wesentlichen Mengen basischpropionsaures Blei oder Zinkformiat auftraten, wurde die ganze Fraktion 114 bis 121° (34 g) als Essigsäure angesprochen. Die zweite Partie lieferte bei gleicher Behandlung

<sup>1</sup> Compt. rend. 128, 885 (1899).

9 g Essigsäure, so daß zusammen 43 g Essigsäure nachgewiesen wurden; während die Spaltung von 63 g Ausgangsmaterial bei Vorhandensein der beiden isomeren Pentanone 44 g Essigsäure liefern mußten, woraus sich die beste Übereinstimmung ergab. Das basischpropionsaure Blei wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und so 18 g Säure vom Siedepunkt 138 bis 142° (Propionsäure 140 bis 141°) gewonnen. Die Arbeitsmethode wurde hier näher beschrieben, um bei späteren oxydativen Spaltungen keine nähere Beschreibung geben zu müssen.

Da die oxydative Spaltung der beiden Pentanone nach folgendem Schema verläuft:



so läßt sich, da die Menge gefundener Essigsäure dem Spaltungsschema durchaus entspricht, aus dem gefundenen Aceton die Menge der Isoverbindung, aus der gefundenen Propionsäure die Menge der Normalverbindung ermitteln. Aus der Acetonmenge werden 63·50/10 Isoverbindung, aus der Propionsäure 350/10 Normalverbindung gefunden, was die beste Übereinstimmung ergibt.

#### Nachlauf.

Mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der folgenden Fraktion 7 konnte der Nachlauf der Fraktion 6 (4 g) nur als Methylpropylketon angesprochen werden.

Die annähernde Zusammensetzung der gesamten Fraktion 6 ergibt sich somit zu

280/10	Methyläthylketon,
54·50/10	Methylisopropylketon,
17·50/10	Methylpropylketon.

#### Fraktion 7.

15 bis 18° (15 mm Druck):

Mit 300/10 Bisulfittlösung trat nicht alles Öl in Reaktion. Das durch Zerlegung der Additionsverbindung erhaltene Öl zeigte die gleichen Siedegrenzen wie das unverändert gebliebene. Mit 40prozentiger Bisulfittlösung erstarrte die ganze Masse zu einem ölfreien Krystallbrei und die ganze Additionsverbindung war in kaltem Wasser unzersetzt löslich. Sogar konnte mit Rücksicht auf die späteren Beobachtungen bei anderen Fraktionen angenommen werden, daß auch hier nur Methylketone vorliegen. Die aus der Bisulfittverbindung regenerierten Ketone sieden von 90 bis 104°, und zwar zu 800/10 von 101 bis 102° ( $d_{15}^{15} = 0\cdot8123$  beobachtet entsprechend Methylpropylketon).<sup>1</sup> Ein hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 108°<sup>2</sup>:

Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_3$ : C 50·30, H 9·15.

Gef.: C 50·20, 50·17; H 9·17, 9·25.

Eine oxydative Spaltung mit Chromsäure ergab kein Aceton, nur Essigsäure und Propionsäure in den zu erwartenden Mengen.

Zusammensetzung der Fraktion: 1000/10 Methylpropylketon.

<sup>1</sup> Vgl. Perkin, Soc. 45, 479.

<sup>2</sup> Padoa und U. Ponti, G. 37, II, 110;

Blaise und Luttringer, Bl. [8], 33, 818.

**Fraktion 8.**

18 bis 21° (15 mm Druck):

Das Öl lieferte eine kristallisierte Bisulfitverbindung, die ohne Zersetzung in Wasser löslich war. Das aus ihr regenerierte Ketonöl siedet von 98 bis 104°, und zwar zu 80 $\frac{0}{10}$  von 101 bis 103°.

Durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons und seine Elementaranalyse wurde Methylpropylketon festgestellt. Mit Rücksicht auf den wesentlichen höheren Siedepunkt der Hexanone und die äußerst geringen Mengen Nachlauf mußte auch diese Fraktion aus Methylpropylketon bestehen.

Zusammensetzung: 100 $\frac{0}{10}$  Methylpropylketon.

**Fraktion 9.**

21 bis 24° (15 mm Druck):

Die Prüfung mit Bisulfit zeigte nur Methylketone an. Die regenerierten Ketone sieden von 100 bis 120° mit einem Maximum bei 102 bis 103° und einem bei 114 bis 117°. Bei einer zweiten Rektifikation der Fraktion 100 bis 104° gingen 60 $\frac{0}{10}$  bei 101 bis 102° über. Das aus diesem Teil hergestellte Semicarbazon zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 108° (Methylpropylketon). Bei einer Rektifikation der Fraktion 114 bis 117° konnten 72 $\frac{0}{10}$  Substanz mit der Siedegrenze 115 bis 117° ( $d_{15}^{20} = 0.8151$ ) ausgeschaltet werden. Die Identifizierung erfolgte mit dem zugehörigen Teil der nächsten Fraktion 10. Aus den bei der fraktionierten Destillation erhaltenen Mengen ergab sich eine annähernde Zusammensetzung von

20 $\frac{0}{10}$  Methylpropylketon,  
80 $\frac{0}{10}$  Methylbutylketone.

**Fraktion 10.**

24 bis 27° (15 mm Druck):

Die Prüfung mit Bisulfit ergab nur Methylketone. Die Siedegrenzen der Fraktion liegen von 110 bis 120° ohne erkennbares Maximum. Dies ist nicht zu verwundern, da die Siedepunkte der in Frage kommenden Ketone dieses Siedebereiches (Methyläthylaceton 118°, Methylisobutylketon 117°, Methylpentanon-3 113° und Hexanon-3 122°) allzu nahe aneinanderliegen.

Um weitere Sicherheit zu gewinnen, daß nur Methylketone vorliegen, wurde die Methode von Michael<sup>1</sup> zur quantitativen Bestimmung der Methylketone mit phosphorsaurem Semicarbazid angewendet. Das Ergebnis war bei zwei Analysen 96.48 $\frac{0}{10}$  und 98.40 $\frac{0}{10}$  Methylketon. Da also nur Methylketone in Frage kamen, so mußte Methylpentanon-3 und Hexanon-3 aus dem Kreise der Betrachtungen scheiden. Hexanon-2 kam wegen des zu hohen Siedepunktes (126 bis 127°) nicht in Betracht, es blieben somit nur mehr die beiden Methylpentanone-2 über.

Eine Oxydation mit Chromsäure lieferte neben unverändertem Keton nur Äthylmethylketon (76 bis 81° beobachtet), dessen Semicarbazon den richtigen Schmelzpunkt 135° zeigte. Der Säureanteil, von 116 bis 163° siedend, zeigte ein deutliches Maximum bei 117 bis 118° (Essigsäure) und ein solches bei 150 bis 151° (Isobuttersäure). Die Fraktion 116 bis 121° wurde als Essigsäure identifiziert. Aus der Fraktion 149 bis 152° wurde das Silbersalz hergestellt und in der für isobuttersaures Silber charakteristischen Kristallform<sup>2</sup> erhalten.

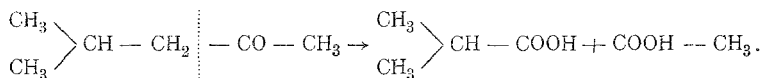
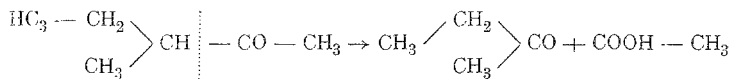
Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ag: C 24.62; H 3.62; Ag 55.34.

Gef.: C 24.52, 24.47; H 3.51, 3.56; Ag 54.98, 55.07.

Somit war die Zusammensetzung des Gemisches aus Methyläthylaceton und Methylisobutylketon genügend erwiesen.

<sup>1</sup> Ber. 39, 2146 (1906).

<sup>2</sup> Grünzweig, Ann. 162, 210 (1872).



Von einer genauen Bestimmung des Mengenverhältnisses mußte Abstand genommen werden. Nach der aufgefundenen Menge Äthylmethylketon als Spaltstück war das Verhältnis von Methyläthylacetone zu Methylisobutylketone ungefähr 1 : 2.

Zusammensetzung der Fraktion: 100% Methylbutylketone.

### Fraktion II.

27 bis 30° (15 mm Druck):

Hier wurde erstmals die Trennung mit 40prozentigem Bisulfit in modifizierter Weise vorgenommen. Die Bisulfitverbindung zeigte gelatinöse Beschaffenheit. Sie wurde von der Flüssigkeit nur roh getrennt, mit kaltem Wasser angerührt, bis sich eine klare Lösung von einer reinen Ölschicht getrennt hatte. Aus der wässrigen Lösung und aus dem ersten Filtrat wurden die Ketone durch Ätznatron in Freiheit gesetzt und diese getrennt von dem abgeschiedenen Öl untersucht. Die Ketone aus der Lösung erwiesen sich durchwegs als Methylketone, die Ketone aus der Ölschicht als ein Gemisch von Methylketone mit anderen Ketonen.

I. Die Ketone aus der Ölschicht sieden von 117 bis 130° mit einem Maximum bei 117 bis 119°. Aus diesem Anteil ließ sich wie bei Fraktion I kein Semicarbazon mit scharfem Schmelzpunkt gewinnen. Versuche mit phosphorsaurem Semicarbazid nach Michael zeigten in der Fraktion 118 bis 119° 85% in der Fraktion 119 bis 122° 56% Methylketone an. Aus der Fraktion 119 bis 122° wurde durch Rektifikation ein Keton mit dem Siedepunkte 121 bis 122° (*d*<sub>15</sub> 0·8157)<sup>1</sup> isoliert. Zum gleichen Zweck wurden 10 g der Fraktion 119 bis 122° mit phosphorsaurem Semicarbazid behandelt, das auskrystallisierte Semicarbazon abgetrennt und dem Filtrat durch Äther das unangegriffen gebliebene Keton entzogen, dieses fraktioniert und der von 122 bis 124° siedende Anteil (*d*<sub>15</sub> 0·8160) analysiert.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O: C 71·94, H 12·08.

Gef.: C 71·97, H 11·96.

Überdies wurde ein Semicarbazon mit dem Schmelzpunkte 117°<sup>2</sup> gewonnen und analysiert.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>: C 53·46, H 9·62.

Gef.: C 53·64, H 9·76.

Sohin scheint dieses Keton zur Genüge als Äthylpropylketone gekennzeichnet. In den übrigen öligen Anteilen der Bisulfittrennung konnte der Siedekurve zufolge nur das Gemisch der isomeren Methylbutylketone vorliegen.

II. Die Ketone aus der Bisulfitverbindung sieden von 111 bis 126°, der größte Teil bis 118°. Dieser Teil gab bei der Oxydation mit Chromsäure nur Methyläthylketone, Essigsäure und Isobuttersäure als Spaltstücke, war also ebenfalls als ein Gemisch der isomeren Methylbutylketone anzusprechen. Aus dem Nachlauf

<sup>1</sup> Michael, Ber. 39, 2146 (1906).

<sup>2</sup> Blaise, Compt. rend. 133, 1218.

wurde ein Semicarbazon mit dem Schmelzpunkt  $121^{\circ}$  gewonnen; entsprechend dem Ergebnis der Untersuchung der Fraktion 12 mußte hier Methylbutylketon vorliegen. Seine Menge wurde aus der Siedekurve annähernd entnommen.

Zur Feststellung der Gesamtmenge der Methylketone wurde die Methode von Michael auf die Gesamtfraktion angewendet und gefunden Methylketon:  $83.76\%$ ,  $83.41\%$ .

Daraus ergibt sich die annähernde Zusammensetzung der Fraktion mit

- $81.5\%$  Methylisobutylketon + Methyläthylaceton,
- $16.5\%$  Äthylpropylketon,
- $2.0\%$  Methylbutylketon.

### Fraktion 12.

30 bis  $33^{\circ}$  (15 mm Druck):

Durch Anwendung der modifizierten Trennungsmethode mit 40prozentigem Bisulfit wurde zunächst eine Dreiteilung der Fraktion vorgenommen.

1. Durch Wasser aus der Masse der abgeschiedenen Bisulfitverbindungen in Freiheit gesetztes Öl..... $20\%$ ,  $21\%$ .
2. Aus der festen Bisulfitverbindung durch Natronlauge wieder abgeschiedenes Öl..... $56\%$ ,  $58.5\%$ .
3. Aus dem Filtrat der festen Bisulfitverbindungen durch Natronlauge in Freiheit gesetztes Öl..... $18\%$ ,  $18.5\%$ .

Die 12. Fraktion, welche bei normalem Druck zwischen  $125$  bis  $130^{\circ}$  siedet und sohin das schon vielfach untersuchte Dumasins vorstellt, sollte nach den vorliegenden Arbeiten<sup>1</sup> zum größten Teil aus Methylbutylketon und Cyclopentanon bestehen. Nach den Siedegrenzen der Fraktion mußte aber auch auf Mesityloxyd gerechnet werden, wiewohl diese Verbindung bisher im Acetonöl nicht nachgewiesen wurde. Aus diesem Grunde wurde untersucht, ob sich in der Fraktion ungesättigte Verbindungen vorfinden. Unter Anwendung der Methode von Mc. Ihiney<sup>2</sup> wurde festgestellt, daß die Fraktion 25 bis  $26\%$  Brom zu addieren imstande ist. Ungesättigte Verbindungen waren also zugegen, es handelte sich nur um den Nachweis von Mesityloxyd. Die bei der Bisulfittrennung erhaltenen oben angegebenen drei Teile der Fraktion ergaben bei der Bromtitration folgendes Bild:

- |   |                         |
|---|-------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Durch Wasser ausgeschiedenes Öl.....<math>29.6\%</math>, <math>29.8\%</math></li> <li>2. Öl aus der festen Bisulfitverbindung....<math>10.0\%</math>, <math>10.2\%</math></li> <li>3. Öl aus dem Filtrat der Bisulfitverbindung.....<math>46.5\%</math>, <math>45.8\%</math></li> </ol> | } Brom wurden addiert.. |
|---|-------------------------|

Zur Erprobung der Methode wurde reines Mesityloxyd auf gleiche Weise untersucht.

Gef. addiertes Brom  $163.3$ ;  $163.7$ .

Ber.       »       »        $163.1$ .

Die Methode gibt hier also gute Resultate.

<sup>1</sup> Heinz, Pogg. Ann. 68, 277 (1820);  
 Fittig, Ann. 110, 21 (1859);  
 Kane, Pogg. Ann. 44, 494 (1813);  
 Claisen, Ber. 8, 1256 (1875);  
 Wolfes, Chem. Zeitg. 14, 1141 (1890);  
 Vorländer, Ber. 29, 1841 (1896);  
 Pringsheim und Leibowitz, Ber. 56, 2041 (1923).

<sup>2</sup> Am. Soc. 21, 1087 (1923).

Daß die Bromaddition bei dem in Wasser am leichtesten löslichen Anteil der Bisulfitverbindungen den höchsten Wert ergab, sprach sehr für die Anwesenheit von Mesityloxyd.<sup>1</sup>

Da die Versuche einer Abtrennung des Mesityloxyds durch fraktionierte Destillation vor oder nach der Trennung mit Bisulfit ebenso erfolglos blieben wie die Bemühungen, durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone eine Trennung zu erzielen, wurde für den weiteren Nachweis dieser Verbindung zunächst der Teil 3, in welchem dieselbe am meisten angereichert schien, herangezogen.

Zunächst wurde ein Oxydationsversuch mit 2½% neutraler Permanganatlösung in der Kälte vorgenommen. Bei dieser Behandlungsweise war zu erwarten, daß die übrigen Ketone standhalten würden und nur die Doppelbindung aufspringen würde. Wir erhielten, abgesehen von unverändertem Ketonöl, als Produkt dieser oxydativen Spaltung ausschließlich Aceton und Brenztraubensäure. Das Aceton wurde durch sein Semicarbazon (Schmelzpunkt 187°) und dessen Elementaranalyse festgelegt.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>: C 41·70, H 7·88.

Gef.: C 41·79, H 7·84.

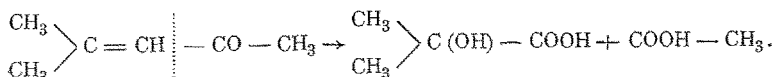
Die Brenztraubensäure wurde als Phenylhydrazon (Schmelzpunkt 191°) isoliert.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 60·64, H 5·66.

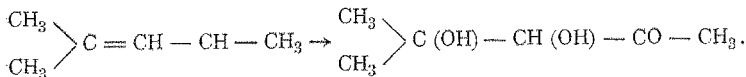
Gef.: C 60·62, 60·63; H 5·68, 5·65.

Wiewohl Pinner<sup>2</sup> bei der Spaltung mit fünfprozentiger Permanganatlösung Essigsäure und *α*-Oxy-isobuttersäure, Harries und Pappos<sup>3</sup> mit einprozentiger Permanganatlösung Oxyhydromesityloxyd erhalten hatten, steht unser Ergebnis, wenn es auch neuartig ist, damit in keinerlei Widerspruch, sondern zeigt nur, daß je nach der Konzentration des Oxydationsmittels recht verschiedene Spaltstücke erhalten werden können.

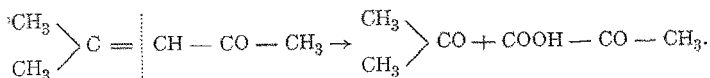
Pinner:



Harries:



Eigenes Ergebnis:



Sollte das Ergebnis dieser Oxydation einen eindeutigen Beweis der Gegenwart von Mesityloxyd beinhalten, so mußte schon durch bloßes Kochen des mesityloxydhaltigen Öles mit verdünnter Schwefelsäure Aceton durch Verseifung des Mesityloxydes entstehen.

Es wurden daher 20 g des Öles mit 6 g 45prozentiger Schwefelsäure in einem Kölbchen unter Rückfluß gekocht. Die im Dampfraum anfangs beobachtete Temperatur von 95° sank im Verlauf einer Stunde auf 65° herab und blieb dann

<sup>1</sup> Vgl. Pinner, Ber. 15, 593 (1882).

<sup>2</sup> Ber. 15, 591 (1882).

<sup>3</sup> Ber. 34, 2979 (1901).



konstant. Daraufhin wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, die Säure neutralisiert und die wässrige Schicht einer Destillation unterworfen. Der Voriauf wurde mit Chlorcalcium vollständig entwässert, das übrigbleibende Öl erwies sich nach Siedepunkt und nach dem Schmelzpunkt seines Semicarbazons als reines Aceton. Sohni schien der Nachweis für Mesityloxyd genügend erbracht zu sein.

Mit Rücksicht darauf, daß Mesityloxyd bisher noch nicht beobachtet wurde, und daß über die Beschaffenheit des sogenannten Dumasins noch immer keine Klarheit herrscht, wurde noch versucht, durch Wasserstoffanlagerung das Mesityloxyd in dem Öl in Methyl-2-pentanon-4 (Siedepunkt 117°) überzuführen. Dieses mußte sich dann infolge seines wesentlich tieferen Siedepunktes gegenüber den anderen Ketonen der Fraktion leicht durch fraktionierte Destillation isolieren lassen. Es wurden 50 g des Ölteiles 3 mit Palladium auf Bariumsulfatniederschlag<sup>1</sup> bei einer halben Atmosphäre Überdruck hydriert. Das mit Wasserstoff vollständig abgesättigte Öl wurde fraktioniert destilliert und aus der Fraktion 110 bis 120° durch neuerliche Destillation der von 116 bis 118° siedenden Anteil herausgenommen. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Semicarbazon zeigte den scharfen Schmelzpunkt von 128° und erwies sich nach der Analyse als das Semicarbazon des Methylpentanons.

Ber. für  $C_7H_{15}ON_3$ : C 53·46, H 9·62.

Gef.: C 53·90, 53·81; H 9·78, 9·78.

Überdies wurden 10 g der Fraktion 116 bis 118° mit Chromsäure oxydativ gespalten. Als Spaltstücke wurden Essigsäure und Isobuttersäure isoliert. Sohni war der Nachweis für Methyl-2-pentanon-4 und indirekt für Mesityloxyd erbracht.

In dem Anteil 3 der 12. Fraktion mußte neben dem Mesityloxyd mindestens noch ein anderer Bestandteil enthalten sein. Deshalb wurden die von der Hydrierung und oxydativen Spaltung verbliebenen unangegriffenen Teile vereinigt und einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen. Es zeigte sich ein deutliches Maximum bei 125 bis 127°, so daß nur ein Individuum in diesem Teil enthalten sein konnte. Ein aus dieser Fraktion hergestelltes Semicarbazon (Schmelzpunkt 121°) sowie der Siedepunkt ließen nur den Schluß auf Methylbutylketon (Siedepunkt 126°) zu. In den Teilen 1 und 2 der Fraktion 12 wurde dies dann auch einwandfrei festgestellt.

Der Anteil 2 der 12. Fraktion (Öl aus der Bisulfitverbindung) wurde nochmals in die Bisulfitverbindung (jetzt kristallisiert) übergeführt und diese mit Natronlauge zerlegt. Das nunmehr gewonnene Öl wurde zur Entfernung des Mesityloxyds mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. (Durch diese Behandlungsweise war das Bromaufnahmevermögen vollständig verschwunden.) Das Öl ging fast vollständig zwischen 126 bis 127° ( $d_{15}^{20} = 0·8174$ ) über. Ein Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 121°.

Ber. für  $C_7H_{15}ON_3$ : C 53·46, H 9·62.

Gef.: C 53·42, 53·70; H 9·77, 9·75.

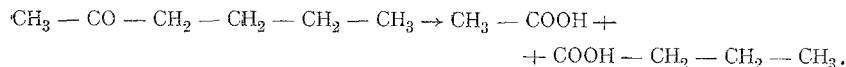
Ein Teil des Öles wurde mit Chromsäuremischung oxydiert.

Isoliert wurden an Spaltstücken Essigsäure und Buttersäure, letztere als Silbersalz.

Ber. für  $C_4H_7O_2Ag$ : C 24·62, H 3·62, Ag 55·34.

Gef.: C 24·56, 24·61; H 3·63, 3·63; Ag 55·37, 55·25.

Die Entscheidung zwischen Buttersäure und Isobuttersäure wurde durch die Löslichkeit des Calciumsalzes getroffen:



<sup>1</sup> Houben-Weyl, II. Bd., 270.

Methyl-*n*-butylketon war sohin neben dem Mesityloxyd der Hauptbestandteil der Fraktion 12.<sup>1</sup>

Der 1. Anteil der 12. Fraktion, das Öl, welches sich aus der Masse der Bisulfitverbindungen durch Aufnahme in Wasser allein abschied, wurde zunächst ebenfalls wie oben beschrieben, vom Mesityloxyd befreit, dann fraktioniert. Auf den zwischen 125 bis 127° (Methylbutylketon, Semicarbazon hergestellt, Schmelzpunkt 121°) übergehenden Hauptanteil folgte ein immerhin nennenswerter Nachlauf zwischen 130 bis 132°. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 117° und erwies sich, wie bei der Verarbeitung der 13. Fraktion genau angegeben wird, als das Semicarbazon des Propylisopropylketons.

Zur Ermittlung der annähernden quantitativen Zusammensetzung der Fraktion 12 wurden 200 g der Fraktion einer wiederholten Trennung mit 40prozentiger Bisulfitlösung unterworfen, die zugehörigen Teile (Öl aus Filtrat, Öl durch Wasser ausgeschieden, Öl aus den kristallisierten Verbindungen) immer wieder vereint, dann in jedem Teil das Mesityloxyd durch verdünnte Schwefelsäure entfernt bis zum Verschwinden des Bromaufnahmevermögens. Schließlich wurde der noch verbliebene Hauptbestandteil, das Methylbutylketon, durch fraktionierte Destillation scharf abgetrennt und der Nachlauf (Methylbutylketon und Propylisopropylketon) (126 bis 132°) einer Trennung nach Michael<sup>2</sup> mit phosphorsaurem Semicarbazid unterworfen und so der Anteil an Methylketon (Methylbutylketon) in diesem Nachlauf festgestellt. Der Gehalt der gesamten Fraktion an Mesityloxyd war schon durch die Bromzahl einwandfrei ermittelt worden.

Sohin ergab sich mit ziemlicher Genauigkeit die Zusammensetzung der 12. Fraktion zu

16 0/0 Mesityloxyd,  
4 0/0 Propylisopropylketon und  
80 0/0 Methylbutylketon.

### Fraktion 13.

33 bis 36° (15 mm Druck):

Zunächst wurde eine Trennung mit 40prozentiger Bisulfitlösung wie, früher beschrieben, vorgenommen.

1. 55 0/0	15·3;	15·11 0/0	Brom addierend;
2. 22 0/0	3·31;	2·61 0/0	» »
3. 22 0/0	81·44;	80·61 0/0	» »

#### Anteil 1:

Das Öl geht zum größten Teil von 130 bis 132° über (88 0/0). Hier wäre etwa vorhandenes Cyclopentanon zu suchen. Nach Vorländer<sup>3</sup> und Pringsheim<sup>4</sup> müßte es als Dibenzalverbindung leicht zu isolieren sein. Trotz vieler Bemühungen war es nicht möglich, dieses Derivat zu isolieren. Um eine eventuelle Störung durch vorhandenes Mesityloxyd zu beseitigen, wurde dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerstört. Aceton wurde entfernt, das höhersiedende Öl (128 bis 133° siedend) neuerdings fraktioniert und mit der Fraktion 130 bis 132° der Versuch, eine Dibenzalverbindung zu erhalten, wiederholt. Die Bildung einer solchen erfolgte aber auch hier nicht und es zeigte sich nicht einmal eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, welche beim ersten Versuch aufgetreten war und die daher auf das Mesityloxyd zurückzuführen ist.

<sup>1</sup> Vgl. Wolfes, Chem. Zeitg., 14, 1141 (1890).

<sup>2</sup> Ber. 39, 2146 (1906).

<sup>3</sup> Vorländer und Hobohm, Ber. 29, 1841 (1896).

<sup>4</sup> Pringsheim und Leibowitz, Ber. 56, 2041 (1923).

Es wurde nun diese bei 130 bis 132° siedende Substanz einer genauen Untersuchung unterzogen, ihr Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 118° (aus Alkohol).<sup>1</sup>

Ber. für  $C_8H_{17}ON_3$ : C 56·07, H 10·00, N 24·55.

Gef.: C 56·00, 56·01; H 9·99, 10·08; N 24·82, 24·09.

Das aus dem Semicarbazid durch 20prozentige Schwefelsäure wieder freigmachte Keton siedete von 130 bis 133°, der von 131 bis 132° übergehende Teil zeigte  $D^{15} = 0·8216$ .<sup>2</sup>

Ber. für  $C_7H_{14}O$ : C 73·61, H 12·36.

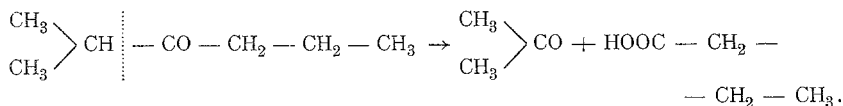
Gef.: C 73·77, 73·73; H 12·13, 12·37.

Die oxydative Spaltung des regenerierten Ketons mit Chromsäuremischung gab ein wasserlösliches Keton, Siedepunkt 55 bis 60°, Hauptmenge 56 bis 57°, aus welchem ein Semicarbazon mit dem Schmelzpunkt 187° gewonnen wurde, welches sich mit dem des Acetons durch Mischprobe als identisch erwies. Das erhaltene Produkt siedete von 138 bis 170° mit einem Maximum bei 161 bis 163° (70%). Ein aus diesem Teile hergestelltes Silbersalz ergab:

Ber. für  $C_4H_7O_2Ag$ : C 24·62, H 3·62, Ag 55·34.

Gef.: C 24·58, 24·44; H 3·55, 3·56; Ag 54·69, 55·22.

Auf Grund des Verhaltens des Kalksalzes wurde nunmehr einwandfrei *n*-Buttersäure festgestellt. Die fragliche, bei 131 bis 132° siedende Substanz mußte sohin als Propylisopropylketon angesprochen werden, ebenso wie der analoge in der 12. Fraktion aufgefundene Anteil gleichen Siedepunktes.



#### Anteil 2:

Zur Entfernung von Mesityloxyd wurde das Öl mit wenig verdünnter Schwefelsäure erhitzt und mit Wasser das Aceton ausgewaschen. So behandeltes Öl siedete von 125 bis 137° mit 2 Maxima: 125 bis 128° (74%) und 135 bis 137° (14%). Die zwischen 125 bis 128° siedenden Anteile von 1, 2 und 3 wurden vereint fraktioniert und so zu 90% eine von 125 bis 127° siedende Substanz gewonnen, deren Semicarbazon bei 121° schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt zeigte die Identität mit dem Semicarbazon des in Fraktion 12 identifizierten Methylbutylketons.

Ebenso wurden die von 135 bis 137° siedenden Anteile der Öle 1, 2 und 3 vereint und fraktioniert (Siedepunkt 135 bis 140°; 136 bis 138° 88%). Ein Semicarbazon der Verbindung Siedepunkt 136 bis 138° zeigte den Schmelzpunkt 98° (aus Alkohol). Die Identifizierung des zugehörigen Ketons (Diäthylacetone) erfolgte erst in Fraktion 14, wo größere Menge desselben anfielen.

#### Anteil 3:

In diesem Öle war die größte Menge ungesättigter Substanz vorhanden. Nach den bisherigen Erfahrungen war anzunehmen, daß es sich auch hier nur um Mesityloxyd handle. Nach dem Kochen von 44 g Öl mit verdünnter Schwefelsäure, berechnet auf 24 g Mesityloxyd (so viel mußte nach der Bromtitration vorhanden sein), folgendem Ausziehen mit Wasser, Destillieren und Trocknen des Destillates

<sup>1</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, Syst. 209, p. 104.

<sup>2</sup> » » IV. » » I, » 87, p. 700.

über Chlorcalcium wurden 23 g Aceton (Siedepunkt 56 bis 58°, Semicarbazon, Schmelzpunkt 187°) erhalten und sohin die Abwesenheit irgend wesentlicher Mengen anderer ungesättigter Verbindungen festgestellt. Das von Schwefelsäure unangegriffen gebliebene Öl siedelte von 125 bis 137° und zeigte bei einer Bromtitration nur mehr 0·90/10 ungesättigter Verbindung (gerechnet auf Mesityloxyd); es waren zwei deutliche Maxima 125 bis 127° und 135 bis 137° zu beobachten, die Zwischenfraktion machte nur 100/10 aus. Diese beiden Anteile wurden, wie bereits angegeben, mit den gleichsiedenden Anteilen von 1 und 2 identifiziert.

Die annähernde Zusammensetzung der ganzen Fraktion 13 ergab sich sohin durch die Bromtitration der einzelnen Teile und der Gesamtfraktion (25·23, 25·430/10 Brom), sowie durch die Mengenverhältnisse der Fraktionen 126 bis 127°, 130 bis 132° und 136 bis 138° wie folgt:

180/10	Mesityloxyd,
220/10	Methylbutylketon,
520/10	Propylisopropylketon,
80/10	Diäthylaceton.

#### Fraktion 14.

36 bis 39° (15 mm Druck):

Die Dreiteilung mittels 40prozentiger Bisulfithlösung (Arbeitsweise wie früher angegeben) ergab:

1. 25·50/10	61·50/10	Brom addierend.
2. 65·50/10	2·30/10	» »
3. 6·60/10	62·40/10	» »

#### Anteil 1

konnte durch Destillation in zwei Teile getrennt werden, von denen der erste vorwiegend 130 bis 133° siedend, 1·780/10 Brom, der zweite, vorwiegend 145 bis 147° siedend, 1330/10 Brom addierte. Hier lieferte also die Fraktionierung eine Sonderung des ungesättigten vom gesättigten Anteile.

Fraktion 130 bis 133° gab ein Semicarbazon vom Siedepunkt 118° (Propylisopropylketon), Fraktion 145 bis 147° konnte infolge Geringfügigkeit erst mit den größeren Mengen in Fraktion 15 und 16 als 3-Methyl-hexen-3-on-5 identifiziert werden.

#### Anteil 2

zeigte nur ein Maximum bei 137 bis 139° (930/10), sein Semicarbazon aus Ligroin einen Schmelzpunkt 97°.1

Ber. für  $C_8H_{17}ON_3$ : C 56·07, H 10·00.

Gef.: C 56·08, 55·99; H 10·03, 10·17.

Das aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure regenerierte Keton zeigte Siedepunkt 137 bis 138°,  $D^{15} = 0·8230$ .

Ber. für  $C_7H_{14}O$ : C 73·61, H 12·36.

Gef.: C 73·68, 73·66; H 12·27, 12·36.

Die oxydative Spaltung mit Chromsäuregemisch lieferte nur Propionsäure und Essigsäure im annähernden Verhältnis 1:2, welche Säuren als Zink-, beziehungsweise Bleisalz abgeschieden und als Silbersalze analysiert wurden.

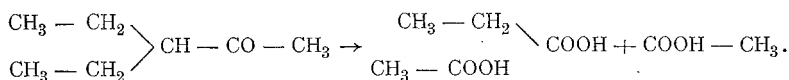
1 Vgl. Beilstein, I. Syst., 87, p. 702;

Clarke, Ann. 39, 547;

Frankland-Duppa: Ann. 138, 212;

Tiffeneau: C. r. 143, 127.

Elementaranalyse des Ketons und seines Semicarbazons, sowie Siedepunkt, beziehungsweise Schmelzpunkt, ferner die Ergebnisse der Spaltung weisen eindeutig auf Diäthylaceton hin.



### Anteil 3:

Es lag nur eine geringe Menge (6 g) vor, Siedepunkte 130 bis 136°. Danach war 3-Methyl-hexen-3-on-5 nicht zu berücksichtigen, ebensowenig Propylisopropylketon (beide geben sehr labile Bisulfitverbindungen). Es verbleibt die Annahme von Mesityloxyd + Diäthylaceton. Ein Spaltversuch mit verdünnter Schwefelsäure lieferte tatsächlich Aceton im Destillate.

Mithin ergab sich aus 1, 2 und 3 die annähernde Zusammensetzung der Fraktion 14 mit

3 0/10	Mesityloxyd,
15 0/10	Propylisopropylketon,
70 0/10	Diäthylaceton,
12 0/10	3-Methylhexen-3-on-5.

### Fraktion 15.

39 bis 42° (bei 15 mm Druck):

Die Bildung einer Bisulfitverbindung erfolgt sehr langsam, erst nach Erwärmen scheidet sich eine solche gelatinös ab. Die Dreiteilung wie bei den früheren Fraktionen ergab:

1. 61 0/10	74·00 0/10	Brom addierend.
2. 27 0/10	1·38 0/10	» »
3. 10 0/10	1·20 0/10	» »

### Anteil 1:

Die Siedekurve (131 bis 148°) zeigte ein deutliches Maximum in der Mitte. Die Semicarbazone der ersten Hälfte (131 bis 138°) ließen sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Individuen trennen, in ein schwerlösliches (aus Alkohol) mit Schmelzpunkt 118° (Propylisopropylketon) und ein leichtlösliches vom Schmelzpunkt 97° (Diäthylaceton),<sup>1</sup> ganz analog Fraktion 13 und 14.

Die Fraktion 138 bis 148° ließ sich durch Bisulfit nicht entsprechend trennen. Durch fraktionierte Destillation ergab sich ein Maximum bei 144 bis 145°.

Aus diesem Anteil konnte ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 86° rein isoliert werden (bisher nicht beschrieben) (aus Alkohol + Petroläther), der Rest lieferte ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 97° (Diäthylaceton).

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$ : C 56·76, H 8·94.

Gef.: C 56·84, H 8·97.

6 g des Semicarbazons wurden mit Phthalsäureanhydrid verrieben und das Keton mit Wasserdampf destilliert.<sup>2</sup> Gewonnen wurde ein scharf aromatisch riechendes Öl, das bei längerem Stehen vergilbt und den Siedepunkt 147 bis 148° zeigt. Die Bromtitration nach Mc. Iihiney ergab

Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (3-Methyl-hexen-3-on-5): C 142·56 0/10.

Gef.: 146·49, 141·96 0/10.

Die sorgfältige Strukturermittlung dieses schon in Fraktion 14 aufgefundenen Ketons erfolgte erst bei Fraktion 16, deren Hauptbestandteil es ausmacht.

<sup>1</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. 3, Syst. Nr. 209, p. 105.

<sup>2</sup> Thiele-Bayer, Ber. 27, 1918 (1894).

**Anteil 2 und 3**

wurden vereint untersucht. Die Siedekurve 132 bis 139° (90%<sub>0</sub> 136 bis 138°) deutete auf eine einheitliche Substanz. Sie erwies sich als Diäthylaceton, Semicarbazon Schmelzpunkt 97°.

Den Gehalt der 15. Fraktion an ungesättigtem Keton zeigte die Bromtitration derselben:

43·88; 46·24%<sub>0</sub> addiertes Brom entsprechend.  
30·98; 32·44%<sub>0</sub> ungesättigtes Keton.

Hieraus und aus den Siedekurven ergibt sich die annähernde Zusammensetzung der 15. Fraktion:

8%<sub>0</sub> Propylisopropylketon,  
60%<sub>0</sub> Diäthylaceton,  
32%<sub>0</sub> 3-Methyl-hexen-3-on-5.

**Fraktion 16.**

42 bis 45° (bei 15 mm Druck):

Die Trennung mit Bisulfit ergab:

1. 90%<sub>0</sub> 133·4%<sub>0</sub> Brom addierend.  
2. 4%<sub>0</sub> — » »  
3. 4%<sub>0</sub> — » »

**Anteil 1**

siedet von 140 bis 149° (Hauptmenge 145 bis 147°), zersetzt sich etwas. Im Vakuum bei 15 mm geht die Hauptmenge zwischen 45 bis 46° über.<sup>1</sup>

Ber. für  $C_7H_{12}O$ : C 74·93, H 10·79.

Gef.: C 75·05, H 10·81.

10 g mit einer Lösung von 10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Calciumacetat in 25 cm<sup>3</sup> Wasser und Alkohol bis zur Lösung des Ketons versetzt, gaben nach zwei Tagen auf Zugabe von Wasser einen weißen Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 87° schmilzt (13 g).

Ber. für  $C_8H_{15}ON_3$ : C 56·76, H 8·94.

Gef.: C 56·76, H 8·90.

Das aus dem Semicarbazon mit Phthalsäureanhydrid wiedergewonnene Keton, Siedepunkt 42 bis 43° bei 11 mm Druck, zeigt  $D^{15} = 0·8702$ . Ein daraus hergestelltes Oxim siedete bei 11 mm Druck zwischen 96 bis 97°.

Ber. für  $C_7H_{13}ON$ : C 66·09, H 10·31.

Gef.: C 66·16, H 10·28.

Die Bromtitration des Ketons ergab

Ber. für  $C_7H_{12}O$ : 142·56%<sub>0</sub> Br.

Gef.: 141·15, 140·90%<sub>0</sub> Br.

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Keton mit 2·5-prozentiger Permanganatlösung oxydiert. Das neutrale Destillat der Oxydationsflüssigkeit enthielt im

<sup>1</sup> J. Kondakow, Ber. 27, Ref. 309 (1894);

Beilstein, IV. Aufl., Bd. I, Syst. Nr. 90, p. 740.

wesentlichen nur ein bei 76 bis 79° übergehendes Keton, dessen Semicarbazon bei 135° schmilzt.

Ber. für  $C_5H_{11}ON_3$ : C 46·48, H 8·59.

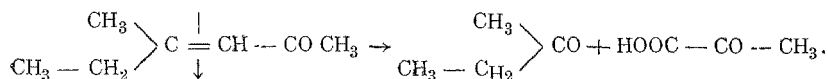
Gef.: C 46·44, H 8·65.

Sohin war Äthylmethylketon als Spaltstück nachgewiesen. Der Brausteinschlamm der Oxydation lieferte nach Ansäuern, Lösen mit schwefeliger Säure und Ausäthern eine saure Substanz, die im wesentlichen zwischen 160 bis 170° siedete. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Phenylhydrazon zeigte den Schmelzpunkt 191°.<sup>1</sup>

Ber. für  $C_9H_{10}O_2N_2$ : C 60·64, H 5·66.

Gef.: C 60·59, H 5·71.

das zweite Spaltprodukt war also Brenztraubensäure.



Zur Bestätigung wurde versucht, aus dem ungesättigten Keton das zugehörige gesättigte 3-Methyl-hexanon-(5) durch Wasserstoffanlagerung herzustellen.<sup>2</sup> Als Katalysator kam Palladium auf  $\text{BaSO}_4$  zur Verwendung.<sup>3</sup> 30 g Keton (Siedepunkt 45 bis 46° bei 15 mm) nahmen 4803  $\text{cm}^3$  Wasserstoff auf, was einer Reaktionsausbeute von nur 74·40/100 entspricht. Das Reaktionsprodukt siedete bei 11 mm von 30 bis 42° (aber zu 810/100 von 35 bis 37°), bei der Rektifikation dieses Hauptteiles unter normalem Druck siedete derselbe fast ganz zwischen 134 bis 137°.<sup>4</sup> Ein daraus hergestelltes Semicarbazon schmolz bei 106° (aus Alkohol und Petroläther).

Ber. für  $C_8H_{17}ON_3$ : C 56·07, H 10·0.

Gef.: C 56·1, H 10·1.

Die Chromsäureoxydation des gesättigten Ketons lieferte Essigsäure und eine Säure vom Siedepunkt 174 bis 176°.

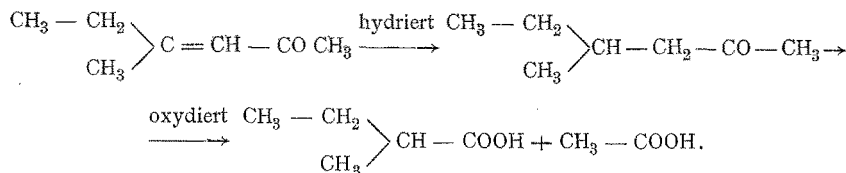
Ber. für  $C_5H_{10}O_2$ : C 58·78, H 9·87.

Gef.: C 58·91, H 9·89.

Ber. für  $C_5H_9O_2Ag$ : C 28·72, H 4·34, Ag 51·64.

Gef.: C 28·65, H 4·32, Ag 51·75.

Sohin handelt es sich hier um Isovaleriansäure.



Die Natur des in den Fraktionen aufgefundenen ungesättigten Ketons war also einwandfrei nachgewiesen.

<sup>1</sup> Pringsheim und Leibowitz, Ber. 56, 2040 (1923).

<sup>2</sup> Beilstein, Bd. I, Syst. 87, p. 702.

<sup>3</sup> Houben-Weyl, II. Bd., p. 270.

<sup>4</sup> Wie Note 2.

**Anteil 2 und 3:**

Die vereinigten, kein Brom addierenden Anteile der Fraktion 16 siedeten von 136 bis 140° (im wesentlichen 137 bis 138°). Das Semicarbazon dieser Fraktion schmolz bei 96°, es handelt sich also um Diäthylaceton.

Eine Bromtitration der gesamten Fraktion 16 ergab 125·03; 124·70/0 addiertes Brom.

Sohin ist die annähernde Zusammensetzung der 16. Fraktion

12·50/0	Diäthylaceton,
87·50/0	3-Methyl-hexen-3-on-5.

**Fraktion 17.**

45 bis 48° (bei 15 mm Druck):

Die Bisulfittrennung ergab:

1. 690/0	128·50/0	Brom addierend.
2. 260/0	—	»
3. 30/0	—	»

**Anteil 1:**

Das Öl, zu 810/0 von 45 bis 47° (15 mm Druck) siedend, erwies sich nach dem Schmelzpunkt des Semicarbazons der Hauptmenge nach als 3-Methyl-hexen-3-on-5.

**Anteil 2 und 3**

siedete fast ganz zwischen 148 bis 151°, ein daraus hergestelltes Oxim siedete bei 15 mm von 95 bis 96°. Die Identifizierung dieses Ketons als Heptanon-2 erfolgte gemeinsam mit der größeren Menge in Fraktion 18.

Aus der Bromaddition der 17. Fraktion (90·760/0) ergab sich sohin die annähernde Zusammensetzung derselben mit

630/0	3-Methyl-hexen-3-on-5,
370/0	Heptanon-2.

**Fraktion 18.**

48 bis 51° (bei 15 mm Druck):

Die Bisulfittrennung ergab

1. 580/0	117·550/0	Brom addierend.
2. 310/0	1·5; 1·40/0	»
3. 90/0		

**Anteil 1:**

Die Siedekurve 44 bis 50° bei 15 mm zeigte ein Maximum bei 45 bis 46° (730/0); das aus dem Hauptteil hergestellte Semicarbazon (Schmelzpunkt 87°) erwies sich als das des 3-Methyl-hexen-3-on-5.

**Anteil 2 und 3:**

Zur restlosen Entfernung von ungesättigtem Keton, das hier noch in geringer Menge durch Brom nachgewiesen war, wurde mit zweiprozentiger Permanganatlösung zwei Tage lang kalt digeriert; das unangegriffene Öl wurde mit Natronlauge gewaschen und destilliert. Der Siedebereich war jetzt 148 bis 150°, das Öl addierte kein Brom mehr. Das Semicarbazon dieses Ketons war schwer zur Krystallisation zu bringen und sein Schmelzpunkt ließ sich nicht scharf ermitteln (115 bis 120°).<sup>1</sup> Das Oxim zeigte den Siedepunkt von 95 bis 96° (15 mm Druck).

<sup>1</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. II, Syst. Nr. 209, p. 104.



Ber. für  $C_7H_{15}ON$ : C 65·05, H 11·71.

Gef.: C 65·17, H 11·71.

Aus dem Oxim wurde mit schwefeliger Säure das Keton wiedergewonnen, das nunmehr von 151 bis 152° siedete.<sup>1</sup>

Es ist wasserhell, von erfrischem Geruch, und zeigt  $D^{15} = 0·8202$ .

Ber. für  $C_7H_{14}O$ : C 73·61, H 12·36.

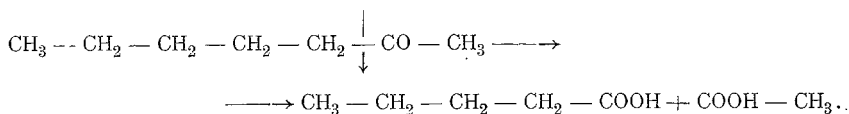
Gef.: C 73·79, H 12·21.

Eine oxydative Spaltung mit Chromsäure lieferte Essigsäure und *n*-Valeriansäure (siedet von 185 bis 187°).

Ber. für  $C_8H_9O_2Ag$ : C 28·72, H 4·34, Ag 51·64.

Gef.: C 28·77, H 4·40, Ag 51·66.

Das Keton war sohin Heptanon-2.



Aus der Bromtitration der Gesamtfraction 18 (69·89%) konnte sohin die annähernde Zusammensetzung derselben bestimmt werden:

49% 3-Methyl-hexen-3-on-5,

51% Heptanon-2.

Es zeigen sich sohin immer wieder die normalen Ketone-2. Es ist anzunehmen, daß in den höheren Fractionen auch die höheren normalen Ketone auffindbar sein werden.

### Ketonbildungsversuche.

1. Ein äquimolekulares Gemisch von wasserfreiem Calciumacetat und Calciumbutyrat wurde in einem abgeflachten Blechrohr, dem Kühler und Vorlagen angeschlossen waren, auf 400° erhitzt. Das Destillat wurde mit Wasser verdünnt, abgeschiedenes Öl abgetrennt und destilliert. Aus dem wässrigen Teil wurde das Destillat über Chlorcalcium aufgefangen und das abgeschiedene Öl (wasserlösliches Keton) für sich destilliert.

Durch fraktionierte Destillation und aus dem Schmelzpunkt der Semicarbazone sowie durch Analyse wurden die Bestandteile getrennt und erkannt. Der Siedebereich war 57 bis 144°. Die Fraction 122 bis 130° addierte stark Brom (45·9%).

Es wurden annähernd quantitativ ermittelt:

Aceton .....	9·1%
Methyläthylketon .....	9·1%
Methylpropylketon .....	30·9%
Äthylpropylketon .....	9·1%
Mesityloxyd .....	1·8%
Di- <i>n</i> -propylketon .....	23·6%
Rest .....	16·4%

<sup>1</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. I, Syst. Nr. 87, p. 699.

2. In analoger Weise wurden Calciumacetat und Calciumbutyrat im Molverhältnis 4·5:1 gemischt und trocken destilliert. Die erhaltenen Ketone sieden von 56 bis 130°, die Verarbeitung wie bei 1, ergab annähernd

Aceton .....	63 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Methyläthylketon .....	6·4 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Methylpropylketon .....	20 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Rest.....	10·6 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> (Mesityl- oxyd in geringer Menge nachgewiesen).

Bemerkenswert war hier, daß das symmetrische Keton der Buttersäure in wesentlicher Menge ganz fehlt.

---