

Zur  
Kenntniss der Ketone.



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

*hohen philosophischen Facultät*

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

MICHAEL AUGUST KOLLARITS

aus Nagy-Becskerek, Ungarn.



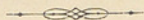
ZÜRICH

Druck von Orell, Füssli & Co.

1873



Zur  
Kenntniss der Ketone.



Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

*hohen philosophischen Facultät*

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

MICHAEL AUGUST KOLLARITS

aus Nagy-Beeskerek, Ungarn.



ZÜRICH

Druck von Orell, Füssli & Co.

1873



Allgemeines über Ketone

Seinem hochgeehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. VICTOR MERZ

in dankbarer Erinnerung.

Der Verfasser.



## I.

# Allgemeines über Ketone.

---

**Geschichtliches Auftreten.** Ich beabsichtige hier nicht eine Uebersicht der geschichtlichen Verhältnisse der Ketone (Acetone) aus den zerstreuten Literaturdaten zusammenzustellen, obschon dies nicht ohne Interesse wäre. Allein ich kann es doch nicht unterlassen, einen kurzen Rückblick auf das geschichtliche Auftreten der Ketone zu werfen. In der That fragen wir oft nach der Geschichte eines Gegenstandes und mit Recht, nicht allein darum, weil wir in der Vergangenheit Belehrung suchen; — der dem Menscheingeiste angeborene Trieb, Unbekanntes zu erforschen, veranlasst uns ebenso sehr, auch wenn wir eine Erweiterung unserer Erkenntniss nicht erwarten dürfen. — Dann aber ist auch der Werth historischer Darstellungen unbestritten, denn wir müssen in der Geschichte eines Gegenstandes nicht nur den stetigen Fortschritt der Entwicklung desselben erkennen, sondern erkennen zugleich die Stufe des menschlichen Geistes und seiner Civilisation; man kann daher mit Recht behaupten, dass die historische Darstellung eines Gegenstandes ein über das specielle Fach hinausgehendes Interesse hat.

Dies rechtfertigt es hinreichend, dass auch hier einige Worte über die Geschichte der Ketone, — ihr erstes Auftreten, Constitution, Einfluss derselben auf die Entwicklung unserer Wissenschaft — im Allgemeinen

ausgeführt werden, wenn auch daraus für die jetzige Darstellungsweise, die ich zu geben wünsche, irgend eine Nutzenanwendung nicht hervorgehen kann. Ein hohes Interesse muss es aber sicherlich Jedem, der an der Geschichte unserer Wissenschaft Antheil nimmt, gewähren zu erfahren, dass schon vor geraumer Zeit die Ketone oder Acetone eine eigentliche Abtheilung organischer Körper bildeten, und wenn auch ihre Constitution lange nicht im Klaren war, verlangen sie umsomehr unsere allgemeine Betrachtung, da durch die Feststellung ihrer Constitution die Structur anderer Verbindungen erkannt wurde.

Die älteste Geschichte der Ketone (Acetone) ist wie die so manches nützlichen Gegenstandes in vollständiges Dunkel gehüllt. Denn obgleich bei der Destillation des Bleizuckers schon früh die Bildung einer eigenthümlichen Flüssigkeit beachtet war, so sind die ersten Angaben hierüber, welche Ripley (1471) und Basilius Valentinus machen, so ungewiss, dass man ihnen nur wenig Glauben schenken darf. Mit einiger Sicherheit können wir festsetzen, dass das Aceton oder Dimethylketon, welches wohl als das erste bekannte Glied der Ketone aus der Fettkörperreihe zu betrachten ist, in der Zeit der Alchimisten gegen Ende des sechszehnten Jahrhunderts als Destillationsprodukt aufgefangen wurde. Libavius<sup>1)</sup> sagt in seiner Alchymia (1595), man treibe aus dem Bleizucker durch starke Hitze die Quintessenz aus.

Auch kannten Becher, Lemery, Rouelle, Kunkel, Stahl u. A. die Darstellungsweise desselben aus den Salzen der Essigsäure durch trockene Destillation und suchten auch die Eigenschaften dieses Körpers, so wie

<sup>1)</sup> Kopp, Gesch. d. Chem. IV. 342.

sein Verhalten zu andern Körpern zwar oft in mysteriösen Angaben zu erklären, wodurch es verschiedene Namen erhielt.

Während also das Aceton schon im Mittelalter unserer Wissenschaft auftritt und in neuerer Zeit eine wichtige Rolle in der Chemie spielt, die wir erörtern müssen, finden wir die übrigen bekannten Ketone, welche in Bezug auf ihre Zusammensetzung dem Aceton entsprechen, erst in neuerer Zeit durch die vielseitigen und höchst wichtigen synthetischen Darstellungen auftauchen. So begegnen wir dem ersten Glied unter den aromatischen Ketonen, dem Benzophenon oder Diphenylketon, im Jahre 1834, wo es durch Peligot durch Destillation eines benzoesauren Salzes erhalten wurde.

**Charakteristik.** Wie wir aus den Daten organischer Verbindungen wissen, giebt es eine zahlreiche Klasse von Substanzen, die mit den Oxyden zweiatomiger Alkoholoradikale isomer sind, sich jedoch durch besondere Eigenschaften auszeichnen. Diese Substanzen stehen in eigentlichen bestimmten Beziehungen zu den einatomigen Alkoholen und Säuren. Es sind dies die Aldehyde und die unter den Namen Ketone (Acetone) bekannten Verbindungen. Letztere können unter Andern auch durch Ausscheidung von Wasserstoff beim Oxydiren der Alkohole, aber nur secundärer erhalten werden, und sind durch nascirenden Wasserstoff wieder in secundäre Alkohole überführbar.

Die Ketone sind indifferente Körper und an der Luft beständig; sie gehen mit Sauerstoff nicht in Säuren über, wie es die Aldehyde thun, und sind mit Ausnahme des Acetons unlöslich in Wasser, die meisten besitzen einen eigenthümlichen ätherischen Geruch. — Die einfachen Ketone sind flüchtige Flüssigkeiten, deren Siede-

punkt mit Zunahme der Complication des Molecüls steigt. E. Schmidt<sup>1)</sup> weist nach bei den der Fettkörperreihe zukommenden Ketonen eine fast regelmässige Zunahme des Siedepunktes zu bemerken. — Aehnlich den normalen Ketonen der Fettsäurereihe beobachtet E. Schmidt und Fiebert<sup>2)</sup> bei den gemischten Ketonen der aromatischen Reihe, welche neben dem Phenyl ein Radical der Fettsäurereihe enthalten im Durchschnitt mit dem Hinzutreten von  $\text{CH}_2$  den Siedepunkt um  $11^\circ$  erhöht. Ebenso steigt im Allgemeinen auch der Schmelzpunkt der complicirten Ketone, wenn dieselben als krystallinische Körper auftreten. Die aromatischen sind im Allgemeinen weniger flüchtig, gewöhnlich fest.

**Constitution.** Die wechselnden Hypothesen und Theorien verursachten, dass auch die Ketone (Acetone) ihrer Zusammensetzung nach schwankenden Ansichten unterworfen waren. So finden wir die Zusammensetzung und Moleculargrösse des Acetons durch die verschiedenen Entwicklungsphasen fortwährend verändert auftreten, bis es endlich in der Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  seine Zusammensetzung erhielt. Die Feststellung der Moleculargrösse der Ketone war für die Entwicklung der gesammten Wissenschaft von grosser Bedeutung. Die erste Constitution wurde festgestellt durch Liebig und Dumas, denen bei ihren beinahe gleichzeitigen Arbeiten bereits zahlreiche Beobachtungen älterer Chemiker und die Untersuchung von Chenevix<sup>3)</sup> vorlagen. Nachdem dann Dumas durch eine Dampfdichtebestimmung die Moleculargrösse des Acetons festgestellt hatte, beschäftigte sich Kane<sup>4)</sup> mit diesem

---

<sup>1)</sup> Berichte V, S. 597.

<sup>2)</sup> Berichte VI, S. 498.

<sup>3)</sup> Gilb. Ann. 32, S. 191.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 44, S. 473.

Körper und suchte denselben als einen Alkohol, dessen Radical er Mesityl nannte, hinzustellen. Allein diese Auffassung entbehrte einer genügenden Begründung und so wurde erst durch Williamson<sup>1)</sup>, nachdem er gemischte Ketone (Acetone) dargestellt hat, eine rationellere Auffassung ausgesprochen. Williamson lehrte eben durch die Feststellung der Moleculargrösse des Aethers, Alkohols und der Ketone mit Hülfe seiner Substitutionsmethode einen Weg das Molecül auf chemischem Wege festzustellen und er hat sich dadurch ein nicht hoch genug anzuschlagendes Verdienst um die Wissenschaft erworben. — Andererseits aber waren es ja eben auch die Ketone, durch welche die Feststellung der Moleculargrösse erkannt wurde. Aber nicht allein dieser Umstand, sondern weit eingreifendere Verhältnisse machen die Stellung der Ketone (Acetone) in der organischen Chemie zu einer höchst wichtigen.

Ich wende mich nun zu den Constitutionsanschauungen über die Ketone, muss hiebei erwähnen, dass dieselben nach Gerhardt<sup>2)</sup>, dem Vertreter der Typentheorie, als nach Typus Wasser oder Wasserstoff abgeleitet aufgefasst wurden.

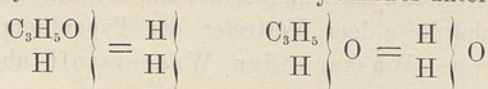
Da man jedoch nach einigen Jahren, als Kekulé die Atomigkeit der Elemente festgestellt hatte, auch den Werth der Formeln erkannte, und durch dieselben nicht nur die Umsetzungen, sondern ebenfalls die Lagerung der Atome zu erklären suchte, da musste dem Ausdruck chemischer Substanzen nur eine rationelle Formel beigelegt werden, dieselben durften und konnten daher nicht auf verschiedene Typen bezogen werden.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, S. 86.

<sup>2)</sup> Gerhardt, Traité de chimie organique IV, S. 632 u. 580.

Kopp<sup>1)</sup> hatte bei der Zusammenstellung der Resultate seiner vortrefflichen Untersuchung über die specifischen Volumina der Flüssigkeiten nachgewiesen, dass sich die Volumina aus der Zusammensetzung berechnen lassen, wenn man jedem Element ein gewisses specifisches Volumen anweist, welches nicht in allen Fällen das gleiche, sondern von der Rolle, welches das Element in der Verbindung spielt, abhängig ist. So kommen z. B. nach Kopp dem Sauerstoffe zwei verschiedene specifische Volumina zu, je nachdem er sich im Radical oder ausserhalb desselben befindet. Demnach war es für die Berechnung der specifischen Volumina von Aldehyden und Ketonen durchaus nicht gleichgültig, ob man sie auf dem Wasserstoff — oder auf dem Wassertypus bezog, während Gerhardt, wie oben erwähnt, Beides für zulässig erklärt hatte; die Koppsche Regel stimmte für den ersten Fall. Also für den Wasserstoff. Kopp hebt dies hervor und weist darauf hin, dass sich gerade hiedurch der Propylaldehyd von dem isomeren Allylalkohol unterscheidet:



Aldelyd der Propionsäure.    Allylalkohol.

Somit waren nun die Ketone näher bezogen auf dem Typus Wasserstoff, in welchen die einzelnen Wasserstoffatome durch Säureradikale und Alkoholradikale substituirt betrachtet wurden.

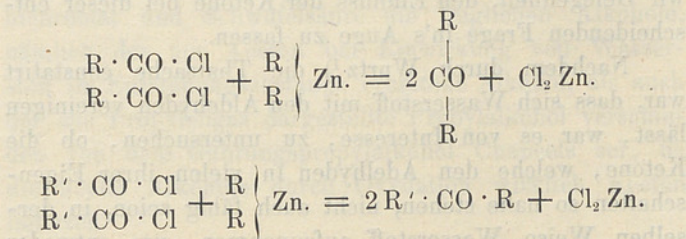
Es darf gewiss als ein sehr wichtiges Symptom betrachtet werden, dass jetzt die Chemiker der Gerhardt'schen Schule durch physikalische Gründe dahin gedrängt werden, ihren Formeln und Speculationen einen noch

---

<sup>1)</sup> Kopp, Ann. d. Chem. Pharm. XCII, 1. XCV, 121. XCVI, 11, 153, 303. XCVII, 374 u. namentlich C, 33.

grösseren Werth beizulegen, als es ihnen bisher berechnigt erschien. Und so sehen wir bald, dass die Umsetzungsformeln für ungenügend erachtet werden und den sogenannten Constitutionsformeln (oder nach Butlerow Strukturformeln) Platz machen. Nach dieser Theorie, der Vertreterin der heutigen Ansichten, sehen wir, dass die Ketone sämmtlich dem Dimetylkohlenoxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  in der Zusammensetzung entsprechen, da sie Verbindungen von Kohlenoxyd mit zwei Kohlenwasserstoffresten sind. Je nachdem die erwähnten Reste gleichartig oder verschiedenartig sind, bezeichnet man die Ketone als „einfache“ oder „gemischte“ Ketone.

Dass die Ketone wirklich Verbindungen von Alkoholradikalen mit der Gruppe CO sind, daran lässt sich kaum zweifeln, wenn man ihre durchgehende synthetische Entstehungsweise bei der Einwirkung von Säurechloranhydriden auf Zinkverbindungen der Alkoholradikale berücksichtigt, welche von Freund<sup>1)</sup> angegeben wurde. Nachstehende Gleichungen sollen den Verlauf dieser Reaction versinnlichen:



R bezieht sich auf die gleichartigen Radikale einfacher Ketone, R und R' besagen die verschiedenen Radikale in gemischten Ketonen.

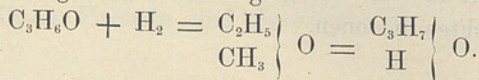
<sup>1)</sup> Ann. 118, 20.

**Der Einfluss der Ketone auf die Entwicklung der organischen Chemie.** Der Einfluss der Ketone auf die Entwicklung der organischen Chemie, in ihren einzelnen Phasen, ist von grosser Bedeutung. Unrichtig wird es nicht erscheinen, wenn ich die Behauptung hinstelle, dass die Ketone zur Entwicklung der Typentheorie, wie zur Entwicklung der heutigen Ansichten Vieles beitrugen, ja dass sie zum schlagendsten Beweise für die Feststellung und Begründung der Structurtheorie dienten.

Die wissenschaftliche Chemie musste sich wesentlich zur Aufgabe machen, die in der organischen Chemie so zahlreichen Isomerieerscheinungen richtig zu erklären und zu deuten. Es hat sich aber gezeigt, dass die Structurformeln sehr wohl geeignet sind zur Erklärung bekannter und zur Prognose neuer Isomeren. Den Einfluss, welchen die Ketone bei der Erklärung dieser Erscheinungen ausübten, wollen wir kurz betrachten.

Da, wo der Kampf um die Begründung und die Richtigstellung der Constitution der zwei basischen Säuren und der secundären Alkohole geführt wurde, haben wir Gelegenheit, den Einfluss der Ketone bei dieser entscheidenden Frage in's Auge zu fassen.

Nachdem durch Wurtz<sup>1)</sup> die Thatsache constatirt war, dass sich Wasserstoff mit den Aldehyden vereinigen lässt, war es von Interesse, zu untersuchen, ob die Ketone, welche den Aldehyden in vielen ihrer Eigenschaften so nahe stehen, nicht auch fähig seien, in derselben Weise Wasserstoff aufzunehmen, um entweder einen gemischten Aether oder einen Alkohol zu bilden im Sinne folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. CXXIII, 140.

Es ergab sich unter obigen Umständen das Entstehen von Alkohol.

Denn als Friedel<sup>1)</sup> Natriumamalgam auf ein Gemisch von Aceton und Wasser einwirken liess, erhielt er einen Alkohol von der Zusammensetzung des schon bekannten Propylalkohols  $C_3H_8O$ . Berthelot<sup>2)</sup> verglich Anfangs diesen Alkohol mit seinem aus Propylengas dargestellten und erklärt ihn für identisch mit dem gewöhnlichen Gährungspropylalkohol. Kolbe<sup>3)</sup> hat — gestützt auf seine früher dargelegten Ansichten, welche ihn die Existenz von Verbindungen voraussehen liessen, die mit den normalen Alkoholen isomer sind, durch Oxydationsmittel aber nicht wie die letzteren in Aldehyde und Säuren übergeführt werden können, sondern hiebei ein Keton als Oxydationsproduct entstehen lassen — es als sehr unwahrscheinlich betrachtet, dass jene von Friedel erhaltene Verbindung mit dem wahren Propylalkohol identisch sei, dieselbe vielmehr als eine damit isomere Substanz betrachtet, die seinen Ansichten nach als Oxydationsproduct Keton ergeben werde. Friedel wie auch Berthelot zeigen, dass durch Oxydation mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure die fraglichen Alkohole, nämlich der aus Aceton bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande erhaltene Alkohol, als auch der aus Propylengas dargestellte Propylalkohol verschieden von dem Gährungspropylalkohol Chancels sei, da die neuen Alkohole durch Oxydation wirklich Aceton lieferten.

Indem durch Freund's Synthese die Constitution des Acetons festgestellt war, so konnte über die Formel

---

1) Ann. CXXIV, S. 328.

2) Chimie organique f. s. l. Synthese, 1, 114.

3) Kolbe, Zeitschrift f. Chem. Pharm. 1862, 687.

des neuen Propylalkohols kaum ein Zweifel mehr sein. Kolbe erkannte den von Friedel dargestellten Alkohol sofort als den ersten Repräsentanten der von ihm vorhergesehenen Gruppe von isomeren secundären Alkoholen, ertheilte ihm die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$  und benannte ihn als Isopropylalkohol oder Dimethylcarbinol.

Auf gleiche Weise wurden mit Hülfe der Ketonbildung die übrigen isomeren secundären Alkohole festgestellt. So hatte Kolbe <sup>1)</sup> durch einen Oxydationsversuch dargethan, dass die von Wurtz <sup>2)</sup> durch Behandlung von Amylen mit Jodwasserstoff und Silberoxyd als „Amylenhydrat“ bezeichnete Verbindung ein Keton liefere. Kolbe kommt zur Ansicht, er sei ein secundärer Alkohol und spricht sich folgendermassen aus: „Durch obigen Versuch halte ich es für erwiesen, dass der Pseudoamylalkohol nicht zu den primären Alkoholen gehört. Dagegen unterstützen seine Bildungsweise und sein Verhalten gegen saures chromsaures Kali und Schwefelsäure, womit das Verhalten des Friedel'schen Pseudo-propylalkohols grosse Aehnlichkeit hat, die Ansicht, dass er ein secundärer Alkohol ist“.

Infolge dessen gibt Kolbe ihm die Constitution des Pseudo-Propyl-Methyl-Carbinols  $\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix} \\ \text{CH}_3 \diagdown \uparrow \\ \text{CH}_3 \diagup \text{CH} \end{matrix}$  weil

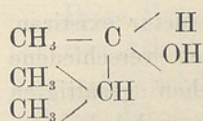
sein erstes Oxydationsprodukt Pseudo-Propyl-Methyl-

Keton:  $\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CO} \\ \text{CH}_3 \diagdown \uparrow \\ \text{CH}_3 \diagup \text{CH} \end{matrix}$  ist und bei weiterer Oxydation

Essigsäure, Kohlensäure und Dimethylketon entstehen.

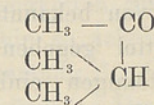
<sup>1)</sup> Ann. CXXXII, 109.

<sup>2)</sup> Ann. CXXV, 114 u. CXXIX, 365.

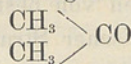
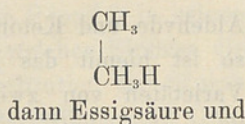


Methylpseudo-  
propylcarbinol

gibt



Methylpseudo-  
propylketon



Dimethylketon

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$  seinerseits gibt  $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{CO}_2$ .

Diesen Anschauungen schliessen sich auch die tertiären Alkohole an, deren Constitution durch Oxydationsprodukte festgestellt wurden. Namentlich sind die Arbeiten Butlerow's<sup>1)</sup>, die Darstellung von Isobuttersäure geeignet, jeden Zweifel in dieser Beziehung zu heben.

Was die Strukturverhältnisse der Säuren, namentlich der Fettsäurereihe betrifft von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$ , so wird deren Constitution mit Hülfe der Ketone bestimmt. Bei Einwirkung von Blau- und Salzsäure auf Aceton erhält man eine Varietät der Säure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ , die nach dieser Entstehungsart unter andern Benennungen den Namen Acetonsäure bekam. Da die chemische Structur des Acetons der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entspricht, so konnte man schon a priori erwarten, dass die Kohlenwasserstoffgruppe in der Acetonsäure  $\left( \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \right)''$  ist.

Auf diese Structur weisen übrigens auch andere Fälle ihrer Bildung hin. Der Bildung von Aethylidenmilchsäure aus Alanin von Wislicenus entspricht die von Leucinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  aus Leucin, welches aus Valerianaldehyd und Blausäure entstehen kann.

Dieser Reaction zufolge können aller Wahrscheinlichkeit nach alle andern Aldehyde und Ketone zur Synthese von Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  dienen und da verschiedene isomere

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. CXLV, 271.

Aldehyde und Ketone von bekannter Structur existiren, so ist hiemit das Mittel gegeben, auch verschiedene Varietäten von zweiatomigen einbasischen gesättigten Säuren von bestimmter Zusammensetzung und bekannter chemischer Structur darzustellen.

Aus diesen Betrachtungen sehen wir zur Genüge, welchen entscheidenden Werth und welche Stellung die Ketone bei der Entwicklung der heutigen Ansichten sich erworben haben. Da durch die Feststellung der Constitution des Acetons der Isopropylalkohol in seiner Structur begründet wurde, dieses aber der erste entscheidende Versuch war, so darf es auch von grosser Bedeutung genannt werden.

Was von den Ketonen der Fettkörper gesagt wurde, gilt auch für die aromatischen Ketone.

Einen nicht unwichtigen Einfluss üben die Ketone durch ihre eigenen Isomerien und Oxydationsprodukte bei der Ermittlung der Frage über Identität oder Isomerie anderer organischer Verbindungen.

Die Untersuchungen über die Oxydation der Ketone und die Resultate, zu welchen Kolbe, Wurtz, Erlenmayer, Wanklyn, Butlerow, Popoff u. A. bei der Oxydation secundärer und tertiärer Alkohole gelangt waren, hatten Popoff zur Erkenntniss einiger allgemeinen Gesetzmässigkeiten über die Oxydation der Ketone geführt. Schon Butlerow<sup>1)</sup> bezeichnet es mit dem Namen Popoff'sches Gesetz und drückt es bestimmt aus; er sagt: „Das allgemeine Gesetz dieser Oxydationen scheint das zu sein, dass wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, die Gruppe CO beim Oxydiren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden bleibt.“

---

<sup>1)</sup> Lehrbuch d. org. Chem. 435.

Diese Gesetzmässigkeiten führen Popoff<sup>1)</sup> in seinen neuesten Arbeiten dahin zu zeigen, welchen Einfluss die Ketone bei der Bestimmung der Constitution der Säuren und der Alkohole ausüben. „Die Darstellung und Oxydation“, sagt Popoff, „eines geeignet gewählten Ketons gibt ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxydirten Kohlenstoff abzuscheiden und dann das mit diesem Carbonyl verbundene Alkoholradical so zu oxydiren, dass aus den entstehenden Produkten seine Constitution erschlossen werden kann. Da endlich die fetten Säuren aus entsprechenden Alkoholen erhalten werden können, so lässt sich in dieser Weise auch die Constitution der Alkohole ermitteln, welche zur Darstellung derjenigen Säuren dienen, deren Constitution durch Oxydation ihrer Ketone festgestellt wurde“.

Popoff zeigte die Anwendbarkeit dieser Methode an dem Phenylketon der aus Gährungs-Amyl-Alkohol dargestellten Valeriansäure.

Endlich haben die Condensationsprodukte der Ketone, insbesondere die des Acetons ein hohes Interesse, denn mit Hülfe dieses Vorganges war es möglich, die Ortsbestimmung in den aromatischen Verbindungen namentlich der Benzolreihe zu erklären; er bildet zugleich eine derjenigen Brücken, mittelst deren man bewusster Weise von den Fettkörpern zu den aromatischen gelangt.

Als Kane<sup>2)</sup> wasserentziehende Mittel wie Schwefelsäure auf Aceton einwirken liess, erhielt er einen Kohlenwasserstoff, welchen er mit den Namen Mesitylen bezeichnete. Lange blieb dieser Körper ununtersucht, bis endlich Hofmann 1849 denselben einem näheren Studium unterzog. Die Zusammensetzung des Mesitylens,

---

<sup>1)</sup> Ber. dt. chem. Ges. 1872. S. 38.

<sup>2)</sup> Kane, Pogg. 44. 474; auch pr. Chem. 15, 131.

sowie sein Verhalten liessen ihn zwar schliessen, dass er ein dem Benzol homologer Kohlenwasserstoff sei. Allein mit Bestimmtheit wurde dies bestätigt durch die vortrefflichen Untersuchungen, welche Fittig<sup>1)</sup> über diesen so wichtigen Körper anstellte. Die Resultate dieser Untersuchung zeigen nun in eclatantester Weise, dass das Mesitylen mit demselben Rechte wie das Toluol und Xylol zu den aromatischen Verbindungen zu rechnen ist. Als Fittig<sup>2)</sup> in Gemeinschaft mit E. v. Furtenbach in seiner vierten Abhandlung „Ueber die Oxydationsprodukte des Mesitylens“ bei der Zersetzung der Trimesinsäure, als einem Oxydationsprodukte des Mesitylens, durch Erhitzen mit Kalk einen Kohlenwasserstoff erhielt, welcher allen seinen Reactionen nach Benzol erkennen liess, war jeder Zweifel beseitigt, und das Mesitylen musste als aromatischer Körper betrachtet werden.

Die Resultate dieser Zersetzung sind aber von erhöhtem wissenschaftlichen Interesse. „Einerseits“, sagt Fittig, „sind sie nämlich der Schlussstein zu der Brücke, auf welcher man von den einfachsten Verbindungen der Fettkörpergruppe zu den Verbindungen der aromatischen Gruppe gelangen kann, denn das Benzol ist die Muttersubstanz für die letztere Gruppe und aus ihm lassen sich fast alle einzelnen Glieder derselben durch Synthesen darstellen. Das Benzol aus Trimesinsäure aber ist ein Derivat des Acetons und alle Operationen mittelst derer man vom Aceton bis zum Benzol gelangt, sind wirkliche, mit Gleichungen zu verfolgende und zum grössten Theil glatt verlaufende chemische Reactionen.

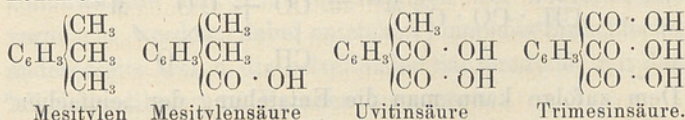
Andererseits aber wird durch die Zersetzung die Constitution des Mesitylens und seiner Abkömmlinge in das

---

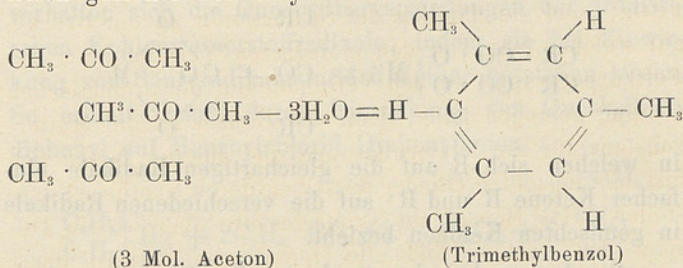
<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. CXLI. 129.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. CXLVII. 292.

hellste Licht gestellt. Die Trimesinsäure muss danach eine wirkliches Benzol-Derivat und zwar ein Benzol sein, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei Atome Carboxyl  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  ersetzt sind. Daraus folgt wieder, dass das Mesitylen selbst ein symmetrisch geordnetes wirkliches Trimethylbenzol ist, und dass den Hauptgliedern der Mesitylenreihe die folgenden Constitutionsformeln zukommen:

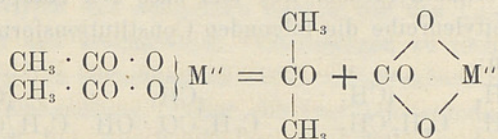


Was noch die Bildung des Mesitylens aus dem Acetone anbelangt, dies zeigt die nachstehende Gleichung, durch Austritt von drei Moleculen Wasser treten nun die Kohlenstoffatome inniger an einander und bilden in der Weise durch einfache und doppelte Bindung das symmetrisch gestellte Trimethylbenzol.

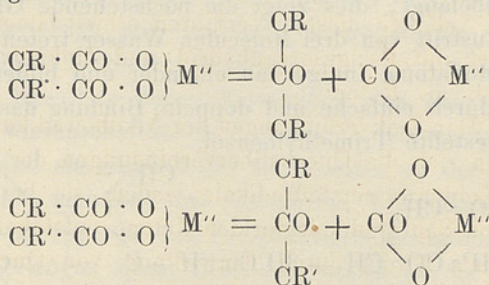


**Darstellungsweisen der Ketone.** 1. Wenn ich die Bildungsweisen der Ketone hier kurz betrachte und anführe, welche zerstreut sich vorfinden, so glaube ich nicht unrichtig zu handeln. Als die älteste bekannte Darstellungsweise für die Ketone darf wohl die trockene Destillation der Salze einbasischer Säuren angesehen werden. Wenn man festhält, dass die einbasischen Säuren, welche hier in Betracht kommen, sämtlich Verbindungen der

Carboxylgruppe ( $\text{CO} \cdot \text{OH}$ ) mit Kohlenwasserstoffresten sind, wobei die letztern dem Methyl in der Essigsäure ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ ) entsprechen, so darf man sich nur an die Bildungsgleichung des Acetons aus den Salzen der Essigsäure erinnern, welche durch die vorstehende Gleichung ausgedrückt wird:



Dem zufolge kann man die Entstehung der „einfachen“ und „gemischten“ Ketone durch nachstehende allgemeine Gleichungen ausdrücken:



in welchen sich R auf die gleichartigen Radikale einfacher Ketone R und R' auf die verschiedenen Radikale in gemischten Ketonen bezieht.

2. Ausser bei der trockenen Destillation gewisser Salze oder Gemenge derselben bilden sich Ketone auch bei trockener Destillation einiger anderer Substanzen<sup>1)</sup>. Das am besten erforschte Dimethylketon entsteht z. B. bei trockener Destillation von Holz, Zucker, Stärke, Citronen- und Weinsäure mit Kalk, sowie auch beim

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. 4. Aufl. S. 782.

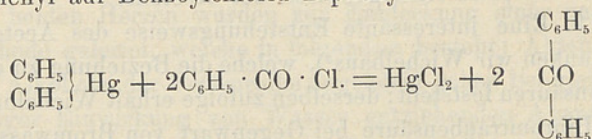
Durchstreichen von Essigsäuredämpfen durch glühende Röhren.

3. Wichtiger sind die synthetischen Darstellungsweisen für die Ketone, denn durch sie wurde die Constitution der Ketone klar dargethan. In erster Linie muss Freund's Methode der Synthese<sup>1)</sup> erörtert werden. Dieselbe besteht darin, dass Zinkverbindungen der Alkoholradikale mit Chlorverbindungen der Säureradikale vermischt werden; dabei entstehen einerseits Zinkchlorür, andererseits treten die betreffenden Säureradikale mit den Alkoholradikalen zu Ketonen zusammen.

Der allgemeinen Bildungsgleichung wurde schon oben Seite 11 gedacht.

4. Aehnlich diesem Verfahren erhielt Gmelin<sup>2)</sup> aus Jodaethyl mit Essigsäureanhydrid und Zinknatrium das entsprechende Keton.

5. Den Zinkverbindungen der Alkoholradikale analog verhalten sich die Quecksilberverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffradikale, indem sie bei Einwirkung von Säureradikalchloriden Ketone entstehen lassen. So erhielt Otto<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Benzoylchlorid Diphenylketon:



6. Ketone entstehen nach Wanklin<sup>4)</sup> bei Behandlung der aus Essigäther durch Einwirkung von Natrium gebildeten Ketonsäuren mit Baryt.

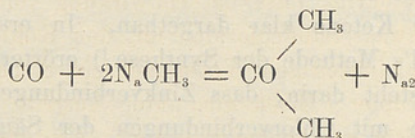
1) Freund, Ann. d. Chem. Pharm. 118, 20.

2) Ann. d. Chem. 41, S. 27; 43, S. 67.

3) Dt. chem. Ges. 1870, S. 197.

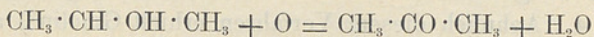
4) Dt. chem. Ges. 1869, S. 716.

7. Nach Wanklin<sup>1)</sup> erhält man Ketone durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Natriumverbindung der Alkoholradikale, indem merkwürdigerweise metallisches Natrium frei wird.

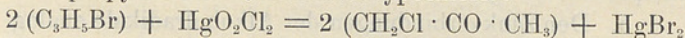


8. Kann weiter das Aceton und können halogenirte Derivate desselben durch die Metamorphose verschiedener Propylenverbindungen erhalten werden, so entsteht:

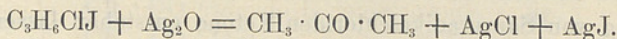
a) durch Oxydation des Isopropylalkohols das normale Aceton:



b) Chloraceton entsteht bei der Wechselwirkung von Brompropylen mit Quecksilberhypochlorit:

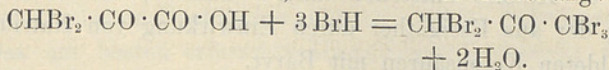


c) Monochlorjodpropylen gibt mit Silberoxyd das normale Aceton:



Linnemann<sup>2)</sup> und Oppenheim<sup>3)</sup> lehrten die eben besprochenen Darstellungsweisen des Acetons.

9. Eine interessante Entstehungsweise des Acetons verdanken wir Wichelhaus<sup>4)</sup>, welche die Beziehung zu den Ketonsäuren feststellt; derselben zufolge erhält Wichelhaus aus Bibromtraubensäure bei Gegenwart von Bromwasserstoff das Pentabromaceton, im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. 137, S. 256.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. Pharm. 138, S. 122.

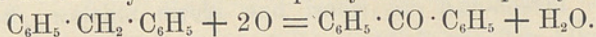
<sup>3)</sup> J. pr. Chem. 102, S. 338.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, S. 257.

10. Erhält Zincke<sup>1)</sup> bei der Oxydation synthetisch dargestellter Kohlenwasserstoffe Ketone. Diese sehr wichtige synthetische Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass bei Einwirkung von aromatischen Kohlenwasserstoffchloriden mit den Kohlenwasserstoffen und gleichzeitigem Vorhandensein eines Metalles von Zink, Kupfer, Eisen etc. unter Austritt von Salzsäure die Reste an einander treten. Als erstes Glied dieser Kohlenwasserstoffe ist das durch Benzylchlorid und Benzol erhaltene Diphenylmethan, welches bei der Oxydation Diphenylketon ergab und dadurch die Constitution des Diphenylmethan ausser allen Zweifel kommt



und durch Oxydation des Diphenylmethans Diphenylketon



11. Engler und Leist<sup>2)</sup> versuchten nach einer in Butlerow's Lehrbuch angegebenen Methode aus der Natriumverbindung eines Aldehydes mit der Halogenverbindung eines einwerthigen Kohlenwasserstoffcomplexes das entsprechende Keton zu erhalten. Die Methode ist wohl anwendbar, liefert aber geringe Mengen des Ketons. Die beiden Herren wurden zur Entdeckung einer neuen Methode geleitet, welche in folgendem besteht: Aldehyde und Alkohole der Fettenreihe angehörig geben bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser entziehenden Agentien wie Chlorzink das betreffende Keton. Allein die Ausbeute an Keton durch diese Darstellungsweise ist eine geringe und daher für Bereitung der Ketone kaum anzunehmende.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159. 367; 161, S. 93.

<sup>2)</sup> Dt. chem. Ges. 1873, S. 257.

12. Wichtiger scheint die von Merz und Grnc'arevic<sup>1)</sup> angegebene Synthese für aromatische Ketone zu sein; dieselbe besteht darin, dass durch direkte Wechselwirkung der Chlorverbindungen der Säureradikale mit den Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Eisen oder Zink, welche nur einleitend wirken, Ströme von Salzsäure entweichen und die Reste zu Keton sich vereinigen. Die Darstellung sowie die reichliche Ausbeute des  $\alpha$  Naphtylphenylketons liefert einen Beweis für die zweckmässige Anwendbarkeit dieser Methode.

---

<sup>1)</sup> Dt. chem. Ges. 1873, S. 60.

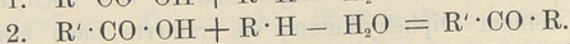
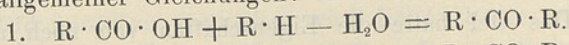
## II.

### Neue Synthese der Ketone.

Aus den für die Aldehyde und Ketone bekannten Condensationssynthesen, dann aus den Reaktionsverhältnissen zwischen Aldehyden, Phenolen und mehrbasischen Säuren schloss Herr Professor Merz, dass auch in anderen Klassen organischer Verbindungen derjenige Wasserstoff, welcher direkt und isolirt am Kohlenstoff steht, substituitionsfähig sein würde, ähnlich wie der Alkohol und der Säurewasserstoff.

Herr Professor Merz übergab mir die Untersuchung in dieser interessanten Frage. Ich lasse hiemit das Ergebniss meiner Versuche folgen.

Um die oben ausgesprochene Vermuthung zum Entscheid zu bringen, habe ich aromatische Säuren und Kohlenwasserstoffe mit wasserentziehenden Agentien erhitzt. Durch Austritt von einem Molecul Wasser müssten nun die Reste des Kohlenwasserstoffs und der Säure aneinandertretend Keton bilden — im Sinne nachstehender allgemeiner Gleichungen:



Gleichung 1 soll das Entstehen „einfacher Ketone“ erklären, wobei R für gleichartige Radikale gesetzt ist. Gleichung 2 drückt die Bildung „gemischter Ketone“ aus, wobei R und R' verschiedenartige Radikale bezeichnen sollen.

## Darstellung des Diphenylketons.

Im Sinne der oben hypothetisch aufgestellten Gleichungen wurden zunächst Benzoesäure und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit auf 180 bis 200° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten eine dunkle ölige Flüssigkeit und darunter eine zusammengebackene schwarze Masse; sie öffneten sich ohne oder mit nur höchst geringem Druck. Proben der Flüssigkeit, welche etwas nach Benzol roch, ergaben auf dem Wasserbade als Rückstand ein schwerflüssiges, wie Geranien riechendes Oel. Der feste Körper besteht vorwiegend aus Phosphorsäure; alkalische Lauge hinterlässt etwas organische, dunkle, feste Substanz.

Die ölige Flüssigkeit kam unter Nachspülen und Auskochen der festen Masse mit Ligoïn in einen Cylinder; sie wurde, um allenfalls noch vorhandene nicht in Reaction getretene Benzoesäure zu entfernen, mit alkalischer Lauge ausgeschüttelt, dann die auf der Natronlauge sich befindliche Schicht abgehoben, filtrirt, auf dem Wasserbade von dem meisten Ligoïn befreit und nun fractionirt destillirt. Zuerst destillirte noch zurückgehaltenes Ligoïn, gegen 300° jedoch folgte, gewöhnlich unter fast ganz constantem Sieden, ein nur wenig gelblich gefärbtes Oel. — Zurück blieb ein geringer ungemein hochsiedender, wenn erkaltet, starrer Rückstand.

Das Oel hatte die Eigenschaften von noch nicht ganz reinem Diphenylketon; es erstarrte nach einiger Zeit von selbst in schönen Nadeln, augenblicklich durch ein Stäubchen von Diphenylketon. Um die Substanz ganz rein zu haben, wurde sie in Ligoïn gelöst und durch Verdunstenlassen wieder abgeschieden. Hiebei entstehen ungemein schöne, lange, wasserhelle oder auch

kürzere, dicke Prismen, welche abgewaschen und durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Diese Krystalle waren von denen des Diphenylketons aus Calciumbenzoat nicht zu unterscheiden. Beide Substanzen riechen völlig übereinstimmend, schmolzen bei 48 bis 49° und siedeten bei constant 300°.

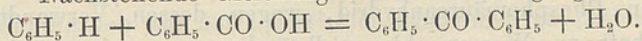
Die Elementaranalyse ergab Resultate, welche jeden Zweifel über die Identität des Benzoesäure-Benzolproductes mit Diphenylketon,  $C_{13}H_{10}O$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , beseitigen.

0,281 Grm. angewandte Substanz gaben an  $CO_2 = 0,882$  Grm. an  $H_2O = 0,142$  Grm.

| Daraus      | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 85,60    | 85,71     |
| Wasserstoff | 5,61     | 5,49      |

Der Körper ist also Diphenylketon. Dem zufolge verhält sich das Benzol zur Benzoesäure, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, wie sonst ein Alkohol zu Säuren. Der Benzolwasserstoff wird wie alkoholischer Wasserstoff substituiert.

Nachstehende Gleichung erklärt den Vorgang:



Bei der Darstellung des Diphenylketons nimmt man zweckmässig auf 5 Theile Benzoesäure 6 Theile Benzol (Ueberschuss) und 8 Theile Phosphorsäureanhydrid, erhitzt 5—6 Stunden lang auf 180 bis 200°. Durch zugemischten gut getrockneten Sand, um das Phosphorsäureanhydrid feiner zu vertheilen, wird die Ausbeute erheblich gesteigert. Derart gaben 20 Grm. Benzoesäure mit 25 Grm. Benzol und 32 Grm. Phosphorsäureanhydrid an die 15 Grm. Diphenylketon; ausserdem wurden 2½ Grm. für Benzoesäure genommene Substanz zurückerhalten.

Als zweckmässig erachte ich die Manipulation der Beschickung der Röhren bei den gemachten Versuchen

hier kurz zu erörtern, denn von der Vertheilung der Ingredientien hängt die Ausbeute ab. Nachdem man sich die gewählten Röhren (und zwar im Lumen weite) zu- recht geschmolzen hat, schreitet man zur Beschickung derselben. Hierbei ist es zweckmässig vorerst die Säure, wenn dieselbe fest ist, in ein tarirtes Becherglas zu bringen; hiezu wiegt man nun die entsprechende Menge des Phosphorsäureanhydrids und mischt dieselbe mit Hülfe eines Glasstabes tüchtig untereinander. Die so erhaltene Mischung wird mit Hülfe eines abgeschlagenen Trichters schnell in die Röhre gebracht. Letztere wird, nachdem sie gut abgetrocknet wurde, halbausgezogen und nun die betreffende Menge des Benzols in die zum Trichter aus- gezogene Röhre gegossen und zugeschmolzen.

Was die Entstehungsweise des Diphenylketons be- trifft, so liegen in dieser Beziehung verschiedene Mög- lichkeiten vor. Einerseits lässt sich annehmen, dass Ben- zoesäure und Benzol bei hoher Temperatur ohne Weiteres reagiren, so dass die Reaction durch das Hinzusetzen von Phosphorsäureanhydrid, wegen dessen Verwandt- schaft zu Wasser, bloß vollständiger gemacht würde. Gegen diese Auffassung spricht indessen der Versuch; Benzoessäure und Benzol blieben auch bei mehrstündigem Erhitzen sogar auf 300° unverändert.

Auch an das Auftreten von Diphenylketon bloß in Spuren, wegen allfälliger Regressivbildungen durch das mitentstandene Wasser, ist nicht zu denken, da Diphenyl- keton und Wasser wenigstens bei 250° noch gar keine Wechselwirkung zeigten.

Benzoessäure, für sich allein mit Phosphorsäureanhy- drid stark erhitzt, blieb zwar nicht unverändert, lieferte jedoch kein Diphenylketon. Es wurden 16 Grm. Phos-

phorsäureanhydrid mit 10 Grm. Benzoesäure und feinem Sand innig gemischt in Röhren eingeschmolzen und einer Temperatur von 225 bis 250° während 6 Stunden lang ausgesetzt. Nach dem Erkalten blieb ein dichter innig zusammengebackener, dunkler Reaktionskörper, hie und da waren feine Nadeln sichtbar. Die Röhre öffnete sich ohne Druck. Die Reaktionsmasse wurde mit Benzol behandelt, um allfällig entstandenes Diphenylketon in Lösung zu bringen; beim Abdampfen des Auszugs hinterblieben Spuren einer krystallinischen Substanz, welche indessen nach den Eigenschaften nicht Diphenylketon war.

Benzol mit Phosphorsäureanhydrid auch auf 200 bis 250° erhitzt blieb gänzlich unverändert.

Eine andere mögliche Bildungsweise des Diphenylketons wäre die, dass durch das Phosphorsäureanhydrid zuerst Benzoesäureanhydrid entsteht und dieses dann mit dem Benzol Keton und Wasser liefert. In einem solchen Falle müsste das Diphenylketon auch in Abwesenheit von Phosphorsäureanhydrid direct aus Benzoesäureanhydrid und Benzol zu erhalten sein. Es wurden Benzoesäureanhydrid mit den entsprechenden Mengen von Benzol längere Zeit auf 200°, 250° und schliesslich auf 300° erhitzt — doch ohne Erfolg. Bei der letzten Temperatur war der Röhreninhalt dunkel geworden, er lieferte mit Benzol ausgezogen einen öligen Verdampfungsrückstand, welcher indessen von Natronlauge bis auf einige geruchlose Flocken gelöst wurde, also so gut wie nur unverändertes Benzoesäureanhydrid und kein Diphenylketon enthielt.

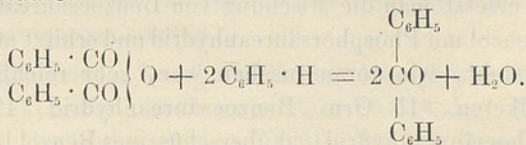
Versetzt man die Mischung von Benzoesäureanhydrid und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid und erhitzt auf 200°, so entsteht, wie vorauszusehen war, sehr reichlich Diphenylketon. 15 Grm. Benzoesäureanhydrid, 12 Grm. Phosphorsäureanhydrid und überschüssiges Benzol lieferten

nach 18 stündigem Erhitzen ein dunkles Oel über einer zusammengebackenen schwarzen Masse. Das Oel wurde durch Ausziehen mit Benzol, Ausschütteln mit Natronlauge u. s. w. ganz ebenso getrennt, wie oben das Diphenylketon aus Benzoesäure und Benzol. Um die in der abgehobenen Benzollösung aufgelösten Schmierer zu beseitigen, wurde Lignoïn hinzugesetzt; es schieden sich dunkle Flocken ab, die in der Hitze zu einer harzigen Masse zusammenschmolzen, erkaltet eine dunkle spröde Substanz vorstellten. Die von dieser Masse abfiltrirte Flüssigkeit war viel heller geworden; sie wurde eingedampft und der Rückstand — ein dunkles, bewegliches Oel — destillirt. Nach Verflüchtigung des anhängenden Lignoïns destillirte bei 304—307° ein hellgelbes Oel über, welches alle Eigenschaften des Diphenylketons besass. Es erstarrte beim Hineinwerfen eines Stäubchens von Diphenylketon, krystallisirte wie dieses in dicken Nadeln, hatte den Schmelzpunkt zu 49°; auch gab eine Elementaranalyse zum Diphenylketon stimmende Werthe, so dass jeder Zweifel über die Identität mit Diphenylketon hinwegfallen muss.

0,2035 Grm. angewandte Substanz gaben an  $\text{CO}_2$   
 = 0,6393 Grm. an  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,1020 Grm. daraus

|             | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 85,67    | 85,71     |
| Wasserstoff | 5,56     | 5,49.     |

Benzoesäureanhydrid verhält sich also, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, ebenso zu Benzol, wie die Benzoesäure:



### Darstellung des Tolyphenylketons.

Bei der Darstellung des Tolyphenylketons habe ich Benzoessäure, Toluol und Phosphorsäureanhydrid ungefähr so gemischt, wie die Bildungsgleichung eines solchen Ketons verlangt. Benzoessäure wirkt auf Toluol, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, analog aber noch leichter ein wie auf Benzol. Man muss übrigens auch hier 8—10 Stunden lang auf 180—200° erhitzen. Die Reaktionsmasse bildet gewöhnlich unter obigen Umständen ein dunkles Oel mit bodensätziger Phosphorsäure und kohligen Partien; sie wurde unter Anwendung von Ligoïn oder Benzol, von Natronlauge u. s. w. im Ganzen so verarbeitet, wie früher beim Diphenylketon angegeben worden ist. Erwähnung verdient, dass die Reaktionsmasse immer mehr oder weniger unveränderte Benzoessäure enthält; diese geräth zum Theil in die Ligoïnlösung und lässt sich durch Ausschütteln mit alkalischer Lauge nur schwierig ganz entfernen; es ist daher vortheilhafter die Ligoïnlösung zu verdunsten, den öligen Rückstand in wenig weingeistiger Kalilauge zu lösen und durch Wasser nun frei von Säure wieder abzuschcheiden.

Wird der ölige Rückstand destillirt, so verflüchtigt sich zunächst das noch zurückgehaltene Toluol, bei 305 bis 315° folgt ein lichtgelbes, angenehm riechendes Oel, schliesslich hinterbleibt etwas von einer sehr hoch siedenden und endlich verkohlenden Substanz. Die Ausbeute an diesem Oel ist eine reichliche. 100 Grm. Benzoessäure, 150 Grm. Toluol und ebenso viel Phosphorsäureanhydrid lieferten bei 12 stündigem Erhitzen in einem kupfernen Digestor auf 180—200° über 100 Grm. von diesem Oel.

Die Elementaranalyse des undestillirten Oels ent-

sprach der Zusammensetzung des Tolyphenylketons,  $C_{14}H_{12}O$  oder  $C_7H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

1. 0,4062 Grm. angewandte Substanz gaben an  $CO_2 = 1,280$  Grm. an  $H_2O = 0,220$  Grm.

2. 0,3012 Grm. Substanz gaben an  $CO_2 = 0,9433$  Grm. an  $H_2O = 0,1673$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |       | Berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 85,94    | 85,41 | 85,71     |
| Wasserstoff | 6,01     | 6,17  | 6,12.     |

Da Zincke<sup>1)</sup> durch eine partielle Oxydation von Benzyltoluol ein Tolyphenylketon erhielt, so lag es nahe, das von mir dargestellte Keton als identisch mit demselben zu erklären. Es musste unter gleichen Umständen bei der Oxydation Benzoylbenzoesäure liefern, ähnlich der von Zincke aus Benzoyltoluol<sup>2)</sup> erhaltenen. Der Versuch bestätigte die Vermuthung. Die Oxydation wurde genau in der von Zincke angegebenen Weise ausgeführt. 10 Grm. Tolyphenylketon wurden mit einem Gemisch von 60 Grm. Kaliumbichromat, 90 Grm. conc. Schwefelsäure und 270 Grm. Wasser 2 Tage lang am umgekehrten Kühler erhitzt. Dem heftigen Stossen beim Sieden der Mischung konnte durch eingeleitete Luft vorgebeugt werden. Die erkaltete Reaktionsmasse bildete einen dunklen, grünlichgrauen, festen Körper. Er wurde mit Wasser abgespült, dann mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt, wobei fein vertheiltes Chromoxyd zurückblieb. Das Filtrat vom Chromoxyd lieferte mit überschüssiger reiner Salzsäure einen weissen dicken Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde und schliesslich bei  $194^0$  schmolz.

1) Ber. d. chem. Ges. IV. 514; oder Ann. d. chem. Pharm. 161, 108.

2) Ber. d. chem. Ges. IV. 910; Ann. chem. Pharm. 161, 98.

Die so gewonnene Substanz zeigte übereinstimmende Löslichkeitsverhältnisse mit der Zinck'schen Säure, sie krystallisirte aus heissem Alkohol ebenfalls in atlasglänzenden Blättchen aus verdünnter Essigsäure in langen feinen Nadeln und sublimirte endlich in Blättchen vom Habitus der Benzoesäure. Die Verbrennung der Säure ergab die Zusammensetzung der Benzoylbenzoesäure,  $C_{14}H_{10}O_3$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$ .

1) 0,3093 Grm. angewandte Substanz lieferten an  $CO_2 = 0,8391$  Grm. an  $H_2O = 0,1236$  Grm.

2) 0,3005 Grm. Substanzgaben an  $CO_2 = 0,8192$  Grm. an  $H_2O = 0,1195$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |       | Berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 73,98    | 74,38 | 74,33     |
| Wasserstoff | 4,44     | 4,41  | 4,42.     |

Hiernach ist diese Säure identisch mit der Benzoylbenzoesäure von Zincke.

Da mein Keton — selbst wenn es in eine Kältemischung gestellt wurde — nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, so glaubte ich es als ein flüssiges betrachten zu müssen. Auch Zincke spricht von seinem Keton nur als von einer öligen Substanz. Ich musste mich aber vom Gegentheil überzeugen und war ganz überrascht, als nach fast sechs Monate langem Stehen die ganze ölige Substanz zu einem Krystallbrei auskrystallisirte. In einem Fall begann die Krystallisation von selbst schon wenige Stunden nach der Darstellung des Ketons. Durch einen Krystall lässt sich das Krystallisiren leicht einleiten. Es entstehen lange, schwertähnlich zugespitzte Blätter, welche meistens rasch um sich greifen und die Flüssigkeit nach einiger Zeit, wenigstens scheinbar, fast ganz aufgesogen haben. Zwischen den Krystallen ist indessen immer noch viel Flüssigkeit enthalten. Um die

Krystalle zu sondern, wurden sie unter Anwendung eines Aspirators abgesogen, dann auf dem Filter mit eiskaltem Ligoïn gewaschen und so ohne vielen Verlust isolirt. Die Krystalle wurden in Aether-Ligoïn gelöst und daraus ausschiessen gelassen; es entstanden prachtvolle Gruppen von zolllangen, farblosen, dicken cölestinähnlichen Prismen mit verschiedenen Combinationen. Fast noch schönere Formen lieferte eine Aether-Weingeistlösung.

Die Elementaranalyse gab zum Tolyphenylketon stimmende Werthe.

0,2352 Grm. angewandte Substanz lieferten an  $\text{CO}_2 = 0,7346$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,1245$  Grm.

| Daraus      | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 85,18    | 85,71     |
| Wasserstoff | 5,95     | 6,12      |

Das feste Tolyphenylketon löst sich nur wenig in kaltem Ligoïn, mässig in kaltem Weingeist, leicht in Aether und Benzol. Es krystallisirt aus warm gesättigten Lösungen in langen feinen Prismen bis tafelförmigen Krystallen. Nicht selten entstehen übersättigte Lösungen, welche durch einen Krystallfitter massenhaft krystallisiren. Der Schmelzpunkt des Ketons wurde zwischen  $56\frac{1}{2}$ — $57^0$  gefunden; es bleibt nicht selten lange flüssig und erstarrt schliesslich strahlig-krystallinisch.

Auch mit diesem festen Tolyphenylketon wurde genau wie oben beschrieben ein Oxydationsversuch gemacht; dieses ergab dieselbe Benzoylbenzoesäure, wie das ursprüngliche Oel. Die Säure schmolz bei  $149^0$ , auch stimmten die übrigen Eigenschaften in jeder Einzelheit überein.

Es scheint, dass das Tolyphenylketon aus zwei isomeren Ketonen besteht, einem festen und einem flüssigen. Mit beiden wurden Spaltungsversuche vorgenommen, um ihre Constitution festzustellen. Die Spaltungsverhält-

nisse der gemischten und isomeren Ketone durch Aetzalkalien haben ein grosses Interesse.

Eine Menge von 10 Grm. des festen Tolylyphenylketons wurden mit der 4—5-fachen Menge ausgeglühten Natronkalks innig gemischt und in einem Destillationsgefässe im Oelbade bei einer Temperatur von 250° erhitzt; schon bei dieser Temperatur war deutliche Zersetzung wahrnehmbar, indem sich in der Ableitungsröhre Tröpfchen eines Liquidums bildeten. Die Temperatur wurde bis 270° gesteigert und mehrstündig angehalten. In der gut abgekühlten Vorlage sammelte sich eine wasserhelle Flüssigkeit, die nach Benzol roch und zwischen 85—95° versiedete. Das vermuthliche Benzol wurde nach den Angaben von Hofmann<sup>1)</sup> nitriert (Siedepunkt 205—210°) und dann amidirt; die Amidoverbindung zeigte alle charakteristischen Reactionen des Anilins, wodurch ihre Identität mit Anilin und das Präexistiren von Benzol ausser Zweifel gestellt wurde.

Da der eine Theil des Spaltungsproduktes Benzol war, so musste man annehmen, dass der Rückstand im Destillationsgefässe eine Toluylsäure enthalten müsse. Der Rückstand wurde nun mit Wasser digerirt, der Auszug abfiltrirt, dann mit reiner Salzsäure übersättigt; hierbei entstand ein beträchtlicher weisser Niederschlag.

Der Niederschlag löste sich in kochendem Wasser, krystallisirte jedoch beim Erkalten in feinen wolligen Nadeln heraus; diese schmolzen bei 173°. Offenbar lag Paratoluylsäure vor. Um die Säure völlig rein zu haben, wurde sie mit Wasserdämpfen destillirt, dabei entstanden silberweisse Nadelchen, die jedoch ganz anders wie Benzoessäure aussehen und den für die p. Toluylsäure angegebenen Schmelzpunkt von 176° zeigten.

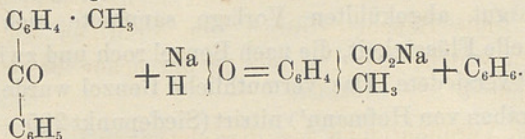
---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Pharm. 55,202.

Um den Unterschied zwischen Benzoesäure und Toluylsäure noch genauer zu erkennen, wurde mit dieser Säure das Bariumsalz dargestellt und dies lieferte nun entschiedene Resultate.

0,3409 Grm. angewandtes Bariumsalz gaben 0,1941 BaSO<sub>4</sub> daraus Barium gefunden 33,48 %/o, berechnet 33,66 %/o.

Das feste Tolyphenylketon ist also Paratolyphenylketon. Seiner Zersetzung durch Natronkalk entspricht die Gleichung:



Das flüssige Tolyphenylketon lieferte bei der Zersetzung, die im Ganzen so ausgeführt wurde, wie oben beim festen erwähnt, ebenfalls viel Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 176°); die daneben vermuthete Orthotoluylsäure konnte wenigstens bis jetzt nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Indessen sind zum sicheren Entscheid noch weitere Versuche nöthig.

Durch die oben erörterte Spaltungsmethode im Destillationsgefässe bei 250—270° konnten die Ketone nicht vollständig zersetzt werden, und so wurde vortheilhafter in verschlossenen Röhren bei 300—350° operirt.

Das nicht vollkommen zersetzte Keton kann wieder gewonnen werden, indem man aus dem trockenen Natronkalk-Rückstand das Keton mit Alkohol auszieht und denselben verdunsten lässt.

### Darstellung des Alpha und Beta Naphthylphenylketons.

Diese Ketone wurden unter andern erhalten beim Erhitzen von Benzoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid.

Zur Darstellung nahm ich 20 Grm. Benzoesäure, 24 Grm. Naphthalin und 30 Grm. Phosphorsäureanhydrid in eingeschmolzene Röhren und erhitzte während 6 Stunden auf eine Temperatur von 180—200°. Es zeigte sich aber, dass die Wechselwirkung bei dieser Temperatur und Zeitdauer nicht vollständig erfolgt, und so wurde nun während 10—12 Stunden auf 200—220° erhitzt. Es entsteht eine dunkle ölige bis zähe Reaktionsmasse, neben einer zusammengebackenen festen Substanz. Die ölige Masse wurde, da Ligroin nicht lösend genug einwirkt, mit Benzol extrahirt; im Uebrigen war das Verfahren wie bei der Darstellung der schon besprochenen Ketone.

Nach Verflüchtigung des überschüssigen Benzols und Naphthalins destillirte, weit oberhalb 300°, ein röthlichgelbes dickes Oel (auf 20 Grm. Benzoesäure 13 Gr. Oel) über, schliesslich hinterbleiben kohlige Rückstände. Zweckmässig wendet man beim Destilliren dieser hoch siedenden Ketone einen Kohlensäurestrom an.

Die Elementaranalyse des noch besonders rectificirten Oels zeigte die Zusammensetzung eines Naphthylphenylketons,  $C_{17}H_{12}O$  oder  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

0,3352 Grm. angewandte Substanz gaben an  $CO_2 = 1,0740$  Grm. an  $H_2O = 0,1590$  Grm.

| Daraus      | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 87,41    | 87,93     |
| Wasserstoff | 5,28     | 5,17.     |

Nach einiger Zeit entstanden im röthlichen Oel feine Nadeln, welche sich allmählig vermehrten und schliesslich einen dicken Brei veranlassten. Um die Nadeln von den anhängenden Schmierern zu befreien, wurde mit Weingeist zerrührt, wobei die öligen Partien langsam, rasch auf Zusatz von etwas Aether in Lösung

gingen. Die mit Weingeist abgewaschenen, dann in Aether-Weingeist gelöste Substanz krystallisirte beim Abdunsten der Lösung in mässig langen, spiessigen und noch etwas gelblichen Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren entfärbt wurden und nun bei constant  $82^{\circ}$  schmolzen. Eine Elementaranalyse gab die Zusammensetzung eines Naphtylphenylketons.

0,1861 Grm. angewandte Substanz gaben an  $\text{CO}_2 = 0,5959$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,0853$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |
|-------------|----------|
| Kohlenstoff | 87,33    |
| Wasserstoff | 5,10     |

Wird der Weingeist, welcher zur Befreiung des nadligen Ketons von öligen Theilen gedient hat, verdunstet, so hinterbleibt abermals ein dickes Oel, welches im Laufe der Zeit wieder etliche Nadeln ausschied, dann aber nach einigen Monaten rasch erstarrte. Die erstarrte Substanz wurde mit etwas Weingeist zerrieben, wobei sich gelber Farbstoff löste, und ein fast weisses Pulver wurde aus Aether-Weingeist anschiessen gelassen; dabei entstand eine cohärente, noch gelbliche Krystallisation von gewöhnlich kurzen Prismen, welche mit zum Theil sehr entwickelten Domen- und Pyramydenflächen combinirt waren; die Mutterlauge lieferte ausser den kurzen Prismen auch Nadeln — offenbar des schon erwähnten Ketons. Als die zuerst erhaltene kurz prismatische Krystallisation umkrystallisirt wurde, wurden bemerkenswerther Weise auch hier feine Nadeln sichtbar. Eine völlige Scheidung der verschiedenen Krystalle ist durch blosses Umkrystallisiren nicht leicht zu erreichen; am besten dient ein Sieb, welches die Nadeln durchlässt, die mehr isometrische Formen zurückhält. Sind die beiden Substanzen so weit von einander getrennt, so lassen sie sich durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz

rein erhalten. Die Nadeln schmolzen bei  $82^{\circ}$ , waren also die zuvor erwähnte Verbindung. Der Schmelzpunkt der anderen Substanz lag nach mehrfachem Umkrystallisiren bei constant  $75\frac{1}{2}$ — $76^{\circ}$ .

Die Zusammensetzung der kurzprismatischen isometrischen Substanz correspondirte mit derjenigen eines Naphtylphenylketons.

|             | Gefunden |
|-------------|----------|
| Kohlenstoff | 87,53    |
| Wasserstoff | 5,21.    |

Hiernach entstehen bei der Wechselwirkung von Naphtalin und Benzoesäure zwei isomere Ketone.

Nach Analogien war wahrscheinlich, dass das höher schmelzende Keton  $\beta$  Naphtylphenylketon, das andere die  $\alpha$  Verbindung sein möchte. Um darüber ins Klare zu kommen, habe ich die Ketone unter Anwendung von Benzol und den isomeren Naphtoesäuren darzustellen gesucht.

Es wurden zunächst 10 Grm.  $\alpha$  Naphtoesäure, 15 Grm. Phosphorsäureanhydrid, 15 Grm. Benzol d. h. überschüssiges Benzol in Röhren eingeschmolzen und während 12 Stunden auf circa  $200$ — $210^{\circ}$  erhitzt. Dieses Gemisch lieferte beim Erkalten ein dunkles schwarzes Oel. Beim Oeffnen des Rohres entwich ziemlich viel Gas, welches als Kohlendioxyd erkannt wurde. Die Reactionsmasse wurde in üblicher Weise verarbeitet und lieferte bei der Destillation zunächst einen Körper, der schon in der Destillationsröhre erstarrte und als Naphtalin erkannt wurde (Schmelzpunkt  $80^{\circ}$ ). Später, oberhalb  $300^{\circ}$ , folgte ein gelbliches Liquidum und schliesslich bei offenbar noch höherer Temperatur, ein lichtrothes Oel, welches bald fast fest wurde und nun glasartig aussah. Eine Elementaranalyse mit dieser letzten Substanz

ergab die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons  $C_{21}H_{14}O$  oder  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ .

0,2864 Grm. angewandte Substanz gaben an  $CO_2 = 0,9335$  Grm. an  $H_2O = 0,1315$  Grm.

| Daraus      | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 88,89    | 89,36     |
| Wasserstoff | 5,09     | 4,96      |

Wie Dinaphtylketon entstehen kann, ist wohl leicht zu erklären, wenn man das Auftreten von Naphtalin und Kohlendioxyd im Reactionsrohr berücksichtigt.

Das mittlere Destillat wurde, um allenfalls beigemengtes Naphtalin zu entfernen mit Wasser längere Zeit gekocht und schliesslich rectificirt; es blieb lange flüssig, Kältemischung war nicht im Stande, es fest zu machen, selbst ein Stäubchen  $\alpha$  Naphtylphenylketon brachte es nicht zum Erstarren, hatte übrigens, wie die Analyse der dargestellten Präparate zeigte, die Zusammensetzung eines Naphtylphenylketons.

1) 0,2430 Grm. angewandte Substanz lieferten an  $CO_2 = 0,7837$  Grm. an  $H_2O = 0,1140$  Grm. und

2) 0,2327 Grm. Substanz gaben an  $CO_2 = 0,7520$  Grm. an  $H_2O = 0,1096$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |       | Berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 87,95    | 88,13 | 87,93     |
| Wasserstoff | 5,21     | 5,17  | 5,17      |

Als das Oel in Aether-Weingeist gelöst wurde, schied sich etwas von einer krystallinischen Substanz aus. Abfiltrirt, aus siedendem Weingeist umkrystallisirt, worin sie nur sehr wenig löslich ist, nach Erkalten in feinen Nadeln herausfällt. Das Filtrat liefert beim Verdunsten des Aether-Weingeist dieselbe ölige Masse, diese fing nach einigen Wochen von selbst an zu krystallisiren, bis schliesslich die ganze Masse, zwar sehr langsam, fest war.

Sie wurde mit Ligroïn zerrieben und abgewaschen, dann aus Aether-Weingeist umkrystallisirt, wobei kurzprismatische, fast isometrische Formen erhalten werden. Die Krystalle stimmten durchaus überein mit dem zuletzt beschriebenen Keton aus Benzoesäure und Naphtalin. Schmelzpunkt wie dort bei  $75,5^{\circ}$ .

Das aus Benzoesäure und Naphtalin dargestellte Keton mit dem Schmelzpunkte  $75,5-76^{\circ}$  und den prismatischen Formen ist hiernach  $\alpha$  Naphtylphenylketon.

Die Ausbeute an  $\alpha$  Keton aus  $\alpha$  Naphtoesäure und Benzol ist übrigens eine nur geringe.

Glatter verläuft die Reaction zwischen  $\beta$  Naphtoesäure und Benzol. Das Reactionsrohr öffnete sich ohne Druck, Naphtalin war nicht nachzuweisen, dagegen destillirte aus dem nach obiger Behandlungsweise durch Verdunsten des Benzols erhaltenen zähen Rückstande ein zunächst lichtgelbes, später mehr rothwerdendes dickflüssiges Oel über. 20 Grm.  $\beta$  Naphtoesäure gaben bei überschüssigem Benzol 25 Grm. Phosphorsäureanhydrid und mehrstündigem Erhitzen auf  $200-220^{\circ}$  an 10 Grm. von diesem Oel. Das beim Erkalten zähe Oel erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch, rasch, wenigstens in der Regel, beim Zerrühren mit ätherhaltigem Weingeist. Am besten löst man das Oel in Aether auf und setzt Weingeist hinzu; beim Verdunsten des Aethers entsteht ein starker, pulveriger, noch gelblicher Absatz. Er wurde abgewaschen und aus Aether-Weingeist um- und reinkrystallisirt.

Die so gewonnene Substanz bildete weisse, büschelig gestellte Nadeln, welche bei constant  $82^{\circ}$  schmolzen. Die Elementaranalyse führte zur Formel eines Naphtylphenylketons.

0,2614 Grm. angewandte Substanz gaben an  $\text{CO}_2 = 0,8381$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,1224$  Grm.

|             |          |
|-------------|----------|
| Daraus      | Gefunden |
| Kohlenstoff | 87,45    |
| Wasserstoff | 5,27.    |

Der Körper ist offenbar identisch mit dem nadeligen Keton aus Benzoessäure und Naphtalin und dieses daher das  $\beta$  Naphtylphenylketon.

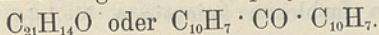
Ausser den wesentlichsten Eigenschaften der beiden Naphtylphenylketone, die ich schon angab, verdient hervorgehoben zu werden, dass sich das  $\alpha$  Keton bei 12° in 41, das  $\beta$  Keton in 49 Theilen absoluten Alkohols löst; von heissem Alkohol, von Aether, namentlich aber von Benzol werden die Ketone leichter gelöst. Das  $\alpha$  Keton krystallisirt aus warmen Alkohol in kurzprismatischen, durch Flächen der Pyramidenzone fast octoedrischen Formen; die  $\beta$  Verbindung in schönen Büscheln aus langen weissen Nadeln. Beide Ketone sind so gut wie geruchlos und ohne Zersetzung flüchtig.

### Darstellung des $\alpha$ Dinaphtylketons.

Bei der Darstellung dieses Ketons wurden  $\alpha$  Naphtoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid zu gleichen Gewichtstheilen angewandt. Die Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, ist 200—220°, sie muss jedoch längere Zeit, etwa 20—24 Stunden, eingehalten werden. Das erkaltete Reactionsprodukt bildet eine dunkle, fast schwarze, zusammengebackene, feste Masse. Druck ist im Reactionsrohr bemerkenswerther Weise nicht vorhanden. Das Reactionsprodukt wurde in üblicher Weise mit Benzol extrahirt, dann das Benzol mit Natronlauge ausgeschüttelt, worauf man die Benzolschicht abhob, Benzol verdunstete und den Rückstand destillirte. Bei der Destillation ging zunächst noch zurückgehaltenes Benzol, dann Naphtalin über, hernach folgte wahrscheinlich erst

oberhalb 400°, ein röthliches Oel, das schnell ungemein zäh, fast fest wurde und nun wie Glas aussah. Auch wird die Destillation zweckmässig in einem Strom von Kohlendioxyd vorgenommen. Nachdem das Oel abdestillirt war, blieben dunkle Rückstände, welche beim weitem Erhitzen empyreumatische Dämpfe ausstießen und vollständig verkohlten.

20 Grm.  $\alpha$  Naphtoesäure gaben bei 24-stündigem Erhitzen mit ebensoviel Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf 200—220° an 12 Grm. von der zuvor erwähnten glasartigen Masse. Um allenfalls anhaftendes Naphtalin zu beseitigen, wurde diese Masse noch mit Wasser längere Zeit gekocht, mit Aether ausgezogen und das nach Abdunsten des Aethers zurückbleibende glasige Oel der Verbrennung unterworfen; dieselbe gab die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons,



Zwei Präparate verschiedener Darstellung ergaben folgende Resultate:

1) 0,2553 Grm. angewandte Substanz gaben an  $\text{CO}_2 = 0,8354$  Grm., an  $\text{H}_2\text{O} = 0,1200$  Grm. und

2) 0,266 Grm. Substanz gaben  $\text{CO}_2 = 0,8745$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,1198$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |       | Berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 89,20    | 89,35 | 89,36     |
| Wasserstoff | 5,22     | 4,98  | 4,96.     |

Wird die glasartige Masse mit Aether-Weingeist zerrieben, so bildet sich in der Regel eine feste krystallinische Substanz. Am besten wird auch hier in Aether gelöst, mit Weingeist versetzt und nun verdunsten gelassen, wobei noch stark röthlichgelb gefärbte warzenartige Massen, über dies nicht selten, aufsitzend, central-gruppirt, prismatische bis keilförmige Krystalle entstehen.

Den gefärbten Krystallen gelingt es nur sehr mühsam, durch oft wiederholtes Umkrystallisiren zunächst aus Aether-Weingeist und schliesslich aus reinem Weingeist den gelblichen Stich zu nehmen. Die Mutterlauge von den Krystallen secernirt dunkle, schmierige, harzige Masse, daneben aber auch krystallinische Partien. Die letzteren gaben beim wiederholten Umkrystallisiren dicke Prismen, offenbar dieselben Krystalle wie oben.

Die Analyse der Krystalle zeigte das Vorliegen von reinem Dinaphtylketon.

0,1442 Grm. Substanz gaben  $\text{CO}_2 = 0,4723$  Grm.  
 $\text{H}_2\text{O} = 0,0655$  Grm.

Daraus

Gefunden

Kohlenstoff

89,31

Wasserstoff

5,09.

Das  $\alpha$  Dinaphtylketon krystallisirt aus siedendem Weingeist in farblosen spiessigen Nadeln (nicht reine Substanz wird als Oel abgeschieden), aus einer Aether-Weingeistlösung, beim langsamen Abdunsten des Aethers, in dicken Prismen bis Tafeln; es löst sich nur wenig in kaltem und nicht sonderlich leicht in heissem Alkohol, mehr in kochendem Aether und leicht in Benzol. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt, wie verschiedene Bestimmungen übereinstimmend ergaben, bei  $135^\circ$ ; es ist ferner ohne Zersetzung flüchtig.

Die beim Ausschütteln verwendete Natronlauge gibt beim Uebersättigen mit Salzsäure eine flockige Fällung. Der Niederschlag mit Wasser, später mit Ligroin umkrystallisirt, besteht aus  $\alpha$  Naphtoesäure (Schmelzpunkt  $157-158^\circ$ ), die unverändert blieb.

### Darstellung des $\beta$ Dinaphtylketons.

Dieses Keton erhielt ich durch anhaltendes etwa 20-stündiges Erhitzen einer Mischung von 20 Grm.  $\beta$

Naphtoesäure, ebensoviel Naphtalin und 24 Grm. Phosphorsäureanhydrid auf 200—220°. Die Reaktionsmasse ist eine dunkle, fast schwarze, zähe, pechartige Masse, die hie und da auch sublimirte Naphtalinkrystalle zeigt. Beim Oeffnen ist kein Druck wahrzunehmen; im Weiteren war das Verfahren wie beim  $\alpha$  Naphtylketon. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte, nachdem Benzol und Naphtalin übergingen, ein vorerst gelbliches, dann mehr röthliches Oel, welches beim Erkalten nahezu fest und glasartig, später jedoch, wenigstens in der Regel, krystallinisch wurde. Diese Masse wurde in heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Aether versetzt und abdunsten gelassen; hierbei schossen gelbliche, radial gestellte und gewöhnlich schuppige Krystalle an, welche sich später in deutliche Nadeln sonderten. Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Benzol, dann aus Ligroin und Weingeist ganz weiss und rein erhalten.

Die Verbrennungen zweier verschiedener Präparate führten zur Formel des  $\beta$  Dinaphtylketons.

1) 0,1981 Grm. Substanz lieferten an  $\text{CO}_2 = 0,6481$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,0920$  Grm.

2) 0,2126 Grm. Substanz lieferten an  $\text{CO}_2 = 0,6980$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,0952$  Grm.

Daraus

|             | Gefunden |       |
|-------------|----------|-------|
| Kohlenstoff | 89,23    | 89,53 |
| Wasserstoff | 5,15     | 4,98. |

Das  $\beta$  Dinaphtylketon krystallisirt aus heissem Weingeist gewöhnlich in glänzenden Blättchen, welche sich in Nadeln zertheilen lassen, mitunter entstehen auch direct deutliche farblose Nadeln, am sichersten, wenn eine Aether-Weingeistlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In kaltem Weingeist löst sich das  $\beta$  Keton nur sehr wenig, leichter in heissem Weingeist, in Aether, am besten aber in Benzol. Das  $\beta$  Keton ist

durchweg schwieriger löslich wie die  $\alpha$  Verbindung, so verlangt diese bei 14° 77, die  $\beta$  Verbindung 270 Thl. absoluten Alkohols zur Lösung. Erhitzt wird das  $\beta$  Keton gegen 123° durchscheinend und sintert etwas zusammen, das wahre Schmelzen erfolgt bei constant 134,5—135°. Verschiedene Präparate zeigten genau dasselbe Verhalten. Das  $\beta$  Keton ist geruchlos, bei hoher Temperatur geht es unverändert über.

Was noch schliesslich die Constitution dieser beiden Ketone betrifft, so muss dieselbe aus den Constitutionsansichten über das Naphtalin selbst hervorgehen. Den gegenwärtigen Ansichten nach sind drei Dinaphtylketone denkbar, welche als  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  und  $\alpha\beta$  Dinaphtylketon unterschieden werden können.

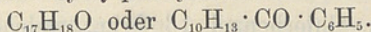
Wie ich einer gefälligen Mittheilung des Herrn Gianoli Giuseppe entnehmen konnte, entsteht bei der Destillation einer Mischung von  $\beta$  Kaliumsulfonaphtalat und Monokaliumoxalat ein Körper, welcher die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons zeigt und erst bei 140° schmilzt.

Es ist dies wahrscheinlich die  $\beta_2$  Verbindung, dann muss ohne Zweifel das bisherige  $\alpha$  Keton als das  $\alpha_2$  Dinaphtylketon, die  $\beta$  Verbindung als das  $\alpha\beta$  Dinaphtylketon bezeichnet werden.

### Darstellung des Cymylphenylketons.

Dieses Keton wurde aus einem Gemisch von 30 Grm. Benzoesäure, 32 Grm. bei 175—176° siedenden Kamphercymol und 35 Grm. Phosphorsäureanhydrid durch etwa 20stündiges Erhitzen auf 200—210° erhalten. Bei der Destillation, der wie gewöhnlich verarbeiteten Reaktionsmasse, verflüchtigte sich zunächst viel verändertes Cymol, dann folgte oberhalb 300° ein gelbliches Oel, welches auch beim Rectificiren etwas gelblich blieb.

Die mit dem Oel gemachte Elementaranalyse führte zur Formel des Cymylphenylketons:



0,2473 Grm. angewandte Substanz gaben an  $\text{CO}_2$  = 0,7737 Grm. an  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,1645 Grm.

| Daraus      | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 85,32    | 85,71     |
| Wasserstoff | 7,40     | 7,56      |

Die Ausbeute an Cymylphenylketon war bei den zwei vorgenommenen Versuchen nur gering, so lieferte eine Mischung von 100 Grm. Benzoesäure 110 Grm. Cymol und ebenso viel Phosphorsäureanhydrid bloß 25 Grm. Keton.

Das Cymylphenylketon bildet ein schwach gelbliches, sehr angenehm riechendes Oel, welches in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz nicht erstarrte, aber so dickflüssig wurde, dass ein Glasstab nur langsam einsank. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei etwa  $340^\circ$ .

### Halogenirte Ketone.

Wie in den normalen Kohlenwasserstoffen kann der Wasserstoff auch in halogenirten Kohlenwasserstoffen durch Säureradikale ersetzt werden, man erhält derart halogenirte Ketone.

### Darstellung des Chlordiphenylketons.

Dieses Keton wurde dargestellt aus einem Gemisch von 18 Grm. Benzoesäure, 20 Grm. Chlorbenzol und 24 Grm. Phosphorsäureanhydrid, welches ungefähr 15 Stunden lang bei einer Temperatur von  $200-220^\circ$  erhalten wurde. Nach dem Erkalten zeigt die Reaktionsmasse ein dunkles Oel, welches nun in üblicher Weise behandelt wurde. Zur Extraction des Reaktionsproduktes nimmt

man am besten Ligroin. Die Destillation des vorbereiteten Produktes lieferte oberhalb 300° ein lichtgelbes Oel, 20 Grm. Chlorbenzol 13 Grm., welches beim Erkalten allmähig unter Anhäufung kugelliger Gruppen von Nadeln zu einer weissen Masse erstarrte. Diese zeigte angenähert die Zusammensetzung des Chlordiphenylketons.

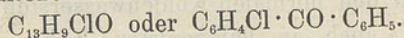
Die Verbrennung dieser Substanz bei vorgelegtem Silber gab diese Resultate:

- 1) 0,2392 Grm. Substanz lieferten an  $\text{CO}_2 = 0,6422$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,0911$  Grm.
- 2) 0,1436 Grm. Substanz lieferten an  $\text{CO}_2 = 0,3865$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,0548$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |       |
|-------------|----------|-------|
| Kohlenstoff | 73,22    | 73,39 |
| Wasserstoff | 4,23     | 4,23  |

berechnet wie unten.

Behufs der Reinigung wurde die Masse in Aether gelöst, mit etwas Weingeist zersetzt, die Lösung verdunsten gelassen, dann aus Weingeist umkrystallisirt. Das so erhaltene Product war reines Chlordiphenylketon,



0,2202 Grm. angewandte feste Substanz gaben an  $\text{CO}_2 = 0,610$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,086$  Grm. Zur Chlorbestimmung angewandte Substanz 0,2639 Grm. lieferten 0,1732 Grm. Chlorsilber,

| Daraus      | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 72,26    | 72,05     |
| Wasserstoff | 4,15     | 4,16      |
| Chlor       | 16,21    | 16,39     |

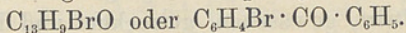
Das Chlordiphenylketon krystallisirt aus Aether-Weingeist in Büscheln von breiten glänzenden benzoesäureähnlichen Nadeln, aus heissem Ligroin erhält man feine weisse, zu Kugeln gruppirte Nadeln; und erhält

man solche Kugeln zum Theil inmitten der Flüssigkeit. Von kaltem Weingeist wird das Chlordiphenylketon nur mässig gelöst, wenig von kaltem Ligroïn, leicht von heissem Weingeist und ebenso von Aether; heissgesättigte Ligroïn- oder Weingeistlösungen erstarren zu einer aus weissen Nadeln gebildeten consistenten Masse. Der Schmelzpunkt des Chlordiphenylketons liegt zwischen 75,5—76°; es erstarrt krystallinisch und destillirt oberhalb 300° unverändert über.

### Darstellung des Bromdiphenylketons.

In ähnlicher Weise wie das Chlordiphenylketon wurde auch das Bromdiphenylketon erhalten. Ein Gemisch von 20 Grm. Benzoesäure, 25 Grm. Brombenzol und eben so viel Phosphorsäureanhydrid, während 15 Stunden auf 200—220° erhitzt, lieferte ein dunkles Oel. Das Reactionsrohr öffnete sich ohne Druck. Die Reactions-  
masse gab ebenfalls nach üblicher Verarbeitung zunächst ein gelbliches Oel, das bald krystallinisch erstarrte und im Uebrigen wie das Chlordiphenylketon gereinigt wurde.

Die Elementaranalyse zweier sehr schön krystallisirter Präparate ergaben, bei vorgelegtem Silber, die Zusammensetzung eines Bromdiphenylketons,



1. 0,2455 Grm. angewandte Substanz lieferten an  $\text{CO}_2 = 0,540$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,076$  Grm.

2. 0,2680 Grm. Substanz gaben an  $\text{CO}_2 = 0,5857$  Grm. an  $\text{H}_2\text{O} = 0,083$  Grm.

| Daraus      | Gefunden |       | Berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 59,98    | 59,60 | 59,77     |
| Wasserstoff | 3,52     | 3,50  | 3,45      |

Sehr hübsch lässt sich das Bromdiphenylketon aus Ligroïn-Aether krystallisiren. Es schiesst beim Ver-

dunsten des Aethers in hübschen, glänzenden, breiten, benzoessäure ähnlichen Nadeln an. Von kaltem Weingeist wird das Keton nur mässig gelöst, wenig von kaltem Ligroin, leicht von heissem Weingeist und ebenso von Aether. Es schmilzt bei constant  $81,5^{\circ}$ , erstarrt strahligkrystallinisch und versiedet ohne Zersetzung.

Versuche zur Erlangung eines Cyandiphenylketons bei Anwendung von Cyanbenzol, Benzoessäure und Phosphorsäureanhydrid haben nur polymerisirtes Cyanbenzol, das sogenannte Kyaphenin, geliefert. 12 Grm. Benzoessäure, 10 Grm. Benzonitril und 14 Grm. Phosphorsäureanhydrid 14 Stunden lang auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt, zeigten im Rohre eine dunkle, braune, feste Reaktionsmasse. Dieselbe wurde mit Benzol behandelt, allein es lösten sich nur geringe Mengen, welche beim Verdunsten des Benzols als perlmutterglänzende Blättchen zurückblieben. Die feste Masse wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, dabei zerfiel dieselbe zu einem chocoladefarbigem, noch nach Benzonitril riechenden Körper, während Phosphorsäure in Lösung überging. Der feste Körper wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und durch Destillation gereinigt. Bei sehr hoher Temperatur geht ein dickflüssiges gelbes Oel über, welches beim Erkalten sofort erstarrt. Der Körper wurde in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei  $224^{\circ}$  gefunden wurde. Es stimmt dies mit den Angaben über das Kyaphenin überein, auch gab die Verbrennung nahezu passende Werthe. In der That entsteht das Kyaphenin auch ohne Benzoessäure, wenn man Benzonitril für sich

allein mit Phosphorsäureanhydrid auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Das so gebildete Kyaphenin wurde in der eben beschriebenen Weise isolirt.

Versuche um die direkte Erlangung von Benzoylbenzoesäure aus Benzoesäure blieben ebenfalls erfolglos. Die Benzoesäure geht beim längern Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in eine dunkle kohlige Masse über. Druck ist im Reactionsrohr nicht vorhanden; es muss also ein tiefgreifender Condensationsprocess stattgefunden haben.

Das Verhalten der Fettsäuren zu aromatischen Kohlenwasserstoffen scheint, wie aus nachstehendem Versuche, ersichtlich wird, ein anderes zu sein, als wie das der aromatischen Säuren.

Wiederholte Versuche um die Erzielung von Methylphenylketon aus Benzol und Essigsäure durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid liessen, auch als auf  $220^{\circ}$  erhitzt wurde, das erwünschte Keton nicht erhalten. Die Reactionsmasse ist eine lichtgelbe Flüssigkeit. Das Reactionsrohr öffnete sich immer unter Druck; es entwich nachweisbar ziemlich viel Kohlendioxyd; ausserdem waren nach üblicher Behandlungsweise nur ganz geringe Mengen einer öligen, wohlriechenden Substanz, vielleicht Diphenylketon, entstanden.

### Verhalten des Phosphorsäureanhydrids bei den besprochenen Versuchen.

Die ausgeführten Versuche zeigen, dass Säuren oder Säureanhydriden und Kohlenwasserstoffe nicht ohne Weiteres reactionsfähig sind. Diese Behauptung findet ihre Bestätigung in den mit Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid und Benzol gemachten Versuchen. Wird aber Phosphorsäureanhydrid zur Reaction gezogen, so inducirt dieses, wenn man erhitzt, eine Verbrennung von Kohlenwasserstoff durch die organischen Oxyde, dabei entsteht Wasser, respective eine Phosphorsäure; andererseits treten die Reste von Säuren oder Säureanhydriden und Kohlenwasserstoffen zu Keton an einander. Die Ketonbildung setzt nun voraus, dass Phosphorsäureanhydrid in eine Phosphorsäure übergeführt werde.

Es schien von vorneherein wahrscheinlich, dass die Umwandlung des Phosphorsäureanhydrids bei der Ketonbildung mit der Bildung von Metaphosphorsäure aufhören würde. Dies ist indessen nicht der Fall. Eine Mischung von Benzoesäure, Benzol und in Sand zertheilter Metaphosphorsäure lieferte, obwohl die Vertheilung der Säure zu wünschen liess, erhebliche Mengen von Diphenylketon (Schmelzpunkt 49°). Aus 10 Grm. Benzoesäure wurden, bei überschüssigem Benzol etwa 15 Grm., überschüssiger Metaphosphorsäure und 18-stündigem Erhitzen auf 200°, zwischen 3—4 Grm. Keton erhalten. Im Ganzen wurde so manipulirt, wie bei der Darstellung des Diphenylketons erwähnt wurde.

Es muss also Pyrophosphorsäure entstanden sein. Aber auch die Pyrophosphorsäure wirkt noch condensirend auf eine Benzoesäure-Benzolmischung ein; indessen war die Menge des hier gebildeten Ketons eine nur sehr geringe. Noch muss hier bemerkt werden, dass über-

schüssiges Phosphorsäureanhydrid bei der Darstellung von Ketonen zu vermeiden ist, da diese, zumal bei höherer Temperatur, weiter condensirt werden und schliesslich vielleicht die ganze Masse noch in andere Körper übergeht.

Versuche, Phosphorsäureanhydrid durch andere analoge wasserentziehende Agentien zu ersetzen, ergaben negative Resultate, — wenigstens veranlassen Borsäureanhydrid und ebenso absorbirte trockene Salzsäure keine Wechselwirkung von Benzoesäure und Benzol, — auch nicht bei 250°. Ob eine solche durch concentrirte Schwefelsäure, entwässerten Kupfervitriol, Chlorzink u. dgl. erzielt werden kann, ist noch zu untersuchen.

Die geschilderten Versuche bestätigen wenigstens auf dem Gebiete der aromatischen Körper die Anfangs aufgestellte Vermuthung, dass auch in andern, als auch in den dort angeführten Klassen organischer Verbindungen, derjenige Wasserstoff, welcher direkt und isolirt am Kohlenstoff steht, substitutionsfähig ist, ähnlich wie der alkoholische und der Säurewasserstoff. Die gemachten Versuche zeigen, dass aromatische Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn anderweitige Verwandtschaften hinzu gezogen werden, reagiren können, wie sonst die Alkohole und Säuren.

Mit Hülfe dieses synthetischen Vorganges ist es nun leicht, aus den betreffenden aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen Ketone zu erhalten, um so mehr, da durch das elegante Verfahren von Herrn Prof. Weith<sup>1)</sup>, von den Senfölen zu den Säuren überzugehen, die Be-

---

<sup>1)</sup> Berichte d. chem. Ges. VI, 418.

schaffung sonst mühsam erhältlicher aromatischer Säuren nun sehr einfach ist.

Da nun die Ketone eine höchst wichtige Rolle spielen, wie ich im ersten Theile dessen schon Erwähnung gethan, so darf diese Darstellungsweise für dieselben von Wichtigkeit sein, denn sie lassen ein weites Feld der Synthese in Sicht treten.

---

Es bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. MERZ; sowie Herrn Prof. WEITH für die werthvolle Hülfe, welche sie mir im Laufe dieser Arbeit zu Theil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.







