

obachtet werden, so ist doch wahrscheinlich, dass die salpetrige Gährung, wenn nicht immer, so doch wenigstens häufig in geringem und deshalb wenig auffallendem Masse eintritt, wenn die der Alkoholgährung unterworfenen Flüssigkeiten reich an salpetersauren Salzen sind. Bei der salpetrigen Gährung aber rühren die braunen Dämpfe, wie dies Schloesing und Dubrunfaut, den Ansichten von Reiset u. A. gegenüber, schon angenommen haben, offenbar von der Reduktion der Salpetersäure her, und es ist einleuchtend, dass der so leicht oxydirbare Alkohol von der sich zersetzenden Salpetersäure zum Theil in Aldehyd umgewandelt werden muss.

213. A. Popoff: Zur Oxydation der Ketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 27. Juli.)

Vor einiger Zeit habe ich verschiedene Versuche über das Verhalten der Ketone aus der Fettsäurereihe beim Oxydiren mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mitgeteilt und aus den erhaltenen Resultaten ein allgemeines Oxydationsgesetz für jene Körper abgeleitet. Ich habe jetzt diese Versuche auch auf die Ketone aromatischer Säuren — vorläufig auf Methyl- und Aethylphenylketon — ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Methylphenylketon vom Siedepunkt $199-200^{\circ}$, dargestellt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorbenzoyl wurde in der Weise mit der Oxydationsmischung behandelt, dass 2 Th. desselben mit einem Gemisch von 4 Th. Kaliumbichromat, $5\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser am umgekehrten Kühler erhitzt wurden. Die Einwirkung war energisch; es trat sofort Bildung von Kohlensäure ein und schon nach drei Stunden war die Chromsäure desoxydirt. Die Flüssigkeit wurde jetzt abdestillirt, wobei im Kühlrohr Krystalle auftraten, die sich als Benzoesäure zu erkennen gaben; das saure Destillat mit Calciumcarbonat gesättigt und eingedampft gab lange glänzende Nadeln eines Kalksalzes und dieses ein Silbersalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analyse dieses Silbersalzes ergab $47,18\%$ Ag., welches der Zusammensetzung des benzoesauren Silbers ($47,16\%$) genau entspricht. Andere Säuren liessen sich weder im Destillat noch im Rückstande auffinden.

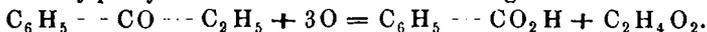
Das Aethylphenylketon, welches in ähnlicher Weise aus Chlorbenzoyl und Zinkaethyl dargestellt war, kochte bei $208-212^{\circ}$, es besass einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser löslich und leichter als dieses; mit saurem schwefligsaurem Natron gab es wie das Methylphenylketon keine krystallinische Verbindung. Die Oxydation wurde in der soeben besprochenen Weise vorgenommen

und dazu das bei 210° übergehende Product verwandt. Es trat auch hier Abspaltung von Kohlensäure ein, doch war dieselbe von ganz untergeordneter Bedeutung. Nach dreistündigem Erhitzen wurde abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eingeeengt und in zwei Fractionen durch Silbernitrat gefällt. Die Niederschläge enthielten 51,93 % und 55,58 % Silber. Für benzoesaures Silber berechnet sich 47,16 %, für Gemisch von gleichviel Moleculen essigsauerm und benzoesaurem Silber 54,52 % und es erscheint daher als sicher, dass die Niederschläge aus den Silbersalzen dieser beiden Säuren bestanden. Uebrigens wurde die Gegenwart der beiden Säuren noch durch die folgenden Versuche constatirt. Nachdem durch die Einwirkung der Chromsäure ein Theil des Ketons oxydirt war, wurde abdestillirt, das zuerst Uebergehende mit kohlensaurem Kali gesättigt, zur Trockne verdampft und mit Arsensäure erhitzt; sofort trat der Geruch nach Kakodyl auf. Das später Uebergehende wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampfen gelassen; es blieben nadelartige Krystalle vom Schmelzpunkt $121,5^{\circ}$ zurück. Ausserdem wurde noch Benzoesäure mit allen ihr zukommenden Eigenschaften aus dem Destillationsrückstand durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Fällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten.

Demnach zerfällt das Methylphenylketon bei der Oxydation in Benzoesäure und Kohlensäure:

$$C_6H_5 - CO - CH_3 + 3O = C_6H_5 - CO_2H + CO_2 + H_2O;$$

das Aethylphenylketon in Benzoesäure und Essigsäure:



In beiden Fällen bleibt also das Carbonyl: CO mit dem aromatischen Rest in Folge der grossen Beständigkeit desselben verbunden und die fette Gruppe wird selbständig oxydirt. Ohne alle Frage wird ein ähnliches Zerfallen stattfinden, wenn andere Alkoholradicale im Keton enthalten sind; bei primären Alkoholradicalen werden fette Säuren von gleichviel Kohlenstoffatomen, bei secundären oder tertiären Radicalen Ketone oder Gemische niederer Fettsäure erhalten werden.

Das Verhalten dieser Art aromatischer Ketone weicht daher von dem der Fettketone ab, die in der Weise zerfallen, dass die Gruppe CO stets mit dem einfachsten Radical verbunden bleibt und die complicirteren sich selbständig oxydiren.

Von einigem Interesse dürfte nun das Verhalten derjenigen aromatischen Ketone sein, bei denen der Benzolrest nicht direct mit dem CO in Bindung steht, sondern durch eine andere Gruppe damit zusammenhängt, wie es z. B. bei dem Benzyläthylketon = $C_6H_5 - CH_2 - CO - C_2H_5$ der Fall ist.

Werden diese Ketone dem Oxydationsgesetz der Fettketone, denen sie bis zu einem gewissen Grade gleichen, folgen oder nicht? Wird das citirte Keton also Benzoesäure und Propionsäure liefern oder

wird es Alphetoluylsäure und Essigsäure, resp. Benzoesäure, Kohlensäure und Essigsäure geben? Mit der Entscheidung dieser Fragen bin ich im hiesigen Laboratorium augenblicklich beschäftigt und werde demnächst über die erhaltenen Resultate Mittheilung machen.

214. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Resultate der bisherigen Untersuchungen über die Harnsäure waren der Hauptsache nach analytisch. Synthesen sind bis jetzt nur wenige vorhanden. Während wir daher die Constitution der Harnsäurederivate mit 4 und 3 Atomen Kohlenstoff als festgestellt betrachten dürfen, ist die Constitution der Harnsäure selbst noch immer ein Gegenstand neuer Hypothesen.

In seiner bekannten Arbeit über die Harnsäure hatte A. Baeyer gerade diesen Punkt zum Gegenstande vieler Versuche gemacht und es gelang Baeyer und Schlieper durch directe Anlagerung der Cyansäure an die Amidogruppe des Uramils eine Harnstoffverbindung der Barbitursäure, die Pseudoharnsäure ($N_2 C_4 O_3 H_3 N H_2 CNOH$) darzustellen. Alle Versuche, aus dieser Harnstoffverbindung die Cyanamidverbindung und dadurch einen mit der Harnsäure identischen oder isomeren Körper darzustellen, scheiterten indessen ebenso, wie es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, den Harnstoff in Cyanamid überzuführen.

Die Ergebnisse der schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Senföle haben es nun wahrscheinlich gemacht, dass, falls es möglich wäre, Sulfobarnstoffe in die Harnsäurederivate mit 4 Atomen Kohlenstoff einzuführen, die Entschwefelung derselben und damit die Synthese der Harnsäure gelingen könnte.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich seit einiger Zeit die Harnsäuregruppe im Laboratorium des Hrn. Prof. A. Baeyer, dessen freundlicher Unterstützung ich sehr Vieles verdanke, zum Gegenstande meines Studiums gemacht und werde in Folgendem eine Reaction beschreiben, die zur Synthese einiger geschwefelter Harnsäuresubstanzen geführt hat, und deren weitere Verfolgung und Verallgemeinerung voraussichtlich Licht über dieses Capitel verbreiten wird.

Wird ein Gemisch von etwa 2—3 Grm. Schwefelharnstoff und der äquivalenten Menge Allozan mit concentrirter alkoholischer Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenem Rohr auf 100° C. im Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich eine Reaction, deren Hauptprodukt die Sulfopseudoharnsäure ist. Nach Verlauf von etwa 5 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Beim Aufschmelzen des Rohrs entweicht neben schwefliger auch Kohlensäure, während der feste Inhalt haupt-