

tration gegen die Concentration 0 anfangs langsam und später immer rascher ansteigt.

Tübingen, 2. Januar 1872.

14. A. Popoff: Die Oxydation der Ketone, ein Mittel zur Bestimmung der Constitution der Säuren und der Alkohole.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. Jan., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Meine Untersuchungen über die Oxydation der Ketone und die Resultate, zu welchen Kolbe, Wurtz, Erlenmeyer, Wanklyn, Buttlerow und ich selbst bei der Oxydation secundärer und tertiärer Alkohole gelangt waren, hatten mich zur Erkenntniss einiger allgemeinen Gesetzmässigkeiten über die Oxydation der Ketone geführt, die ich schon vor längerer Zeit in einer russischen Abhandlung*) zusammengestellt habe. An einzelne dieser Gesetzmässigkeiten muss ich zunächst erinnern. Wenn Ketone gewählt werden, bei welchen das eine der mit dem Carbonyl verbundenen Alkoholradikale (R der folgenden allgemeinen Formeln) Phenyl oder Methyl, oder in manchen Fällen auch Aethyl ist:

- 1) $\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CO---R}$
- 2) $= \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CO---R}$
- 3) $= \text{CH---} \text{CO---R}$
- 4) $= \text{C---} \text{CO---R}$

so bleibt bei der Oxydation das Carbonyl stets mit diesem Alkoholradikal R verbunden, während das andere Alkoholradikal oxydirt wird. Ist dieses andere das Radikal eines normalen Alkohols, so wird daraus eine normale Säure gebildet; aus einem Iso-Alkoholradikal entsteht eine Isosäure; ein secundäres Alkoholradikal erzeugt ein Aceton; ein tertiäres erleidet Spaltung.

Die Ketone können nun aus den fetten Säuren dargestellt werden; entweder durch Destillation eines geeignet gewählten Salzgemenges, oder dadurch, dass man die Säurechloride mit der Zinkverbindung eines Alkoholradikals behandelt. Dabei liefert die Säure das für das Keton nöthige Carbonyl. Wird das Keton dann der Oxydation unterworfen, so bleibt das Carbonyl mit dem Alkoholradikal R vereinigt und das aus der Säure herrührende Alkoholradikal wird nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone, resp. der Alkoholradikale, oxydirt. Die Darstellung und Oxydation eines geeignet gewählten Ketons giebt also ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxy-

*) Ueber die Oxydation der Ketone mit einem Carbonyl. Kasan, 1869.

dirten Kohlenstoff abzuspalten und dann das mit diesem Carbonyl verbundene Alkoholradikal 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.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode durch den Versuch zu prüfen, habe ich zunächst das Phenylketon der aus Gährungs-Amylalkohol dargestellten Valeriansäure in Arbeit genommen.

Der verwandte Amylalkohol, vom Siedepunkt 130° — $131,5^{\circ}$, zeigte in einer 25 Cm. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = -2,4^{\circ}$. Die daraus dargestellte Valeriansäure ging zum grössten Theil bei 174° — 176° über. Dieser Theil zeigte in einer 25 Cm. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = +4,4^{\circ}$. Man sieht daraus, dass die Versuche, über welche ich berichten will, mit einer Valeriansäure angestellt wurden, die zum grössten Theil aus der inactiven, zum geringeren Theil aus der activen Modification bestand. Auf die Reindarstellung der einen oder der anderen Modification der Valeriansäure habe ich bei diesen ersten Versuchen Verzicht leisten zu können geglaubt.

Das Kalksalz dieser Valeriansäure wurde mit der äquivalenten Menge von benzoësaurem Kalk innig gemischt und in kleinen Quantitäten der Destillation unterworfen. Bei der Rectification dieses Produktes ging der grösste Theil bei 224° — 228° , eine geringe Menge bei 228° — 233° über. Der bei weiterer Rectification bei 225° — 226° überdestillirende Antheil gab bei der Analyse Zahlen, welche sehr nahe mit der Zusammensetzung des Butyl-Phenylketons übereinstimmen. Ein etwas höher siedender Antheil ($231,5^{\circ}$ — 232°) zeigte sich weit reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff; er enthielt offenbar Benzophenon. Dabei will ich bemerken, dass der Siedepunkt des Isobutyl-Phenylketone sich mit einiger Wahrscheinlichkeit zu $225,5^{\circ}$ berechnet.

Da die Analyse für den bei 225° — 226° überdestillirten Antheil die Zusammensetzung des Butyl-Phenyl-Ketons ergeben hatte, so wurde dieses Produkt, von dessen sonstigen Eigenschaften ich hier nicht reden will, in bekannter Weise der Oxydation unterworfen. Die Details zweier Oxydationsversuche, zu welchen einmal etwas über 6 Gr., das andermal 7 Gr. Keton verwandt wurden, will ich hier nicht mittheilen. Die Resultate sind kurz folgende:

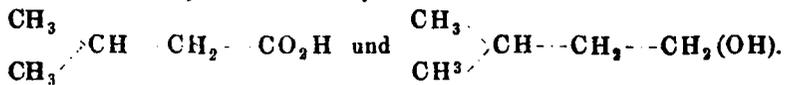
Benzoësäure konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen und identificirt werden. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure wurde zu $121,5^{\circ}$ gefunden, ein Silbersalz gab 47,22 pCt. Silber (berechnet 47,16).

Isobuttersäure ist mit völliger Sicherheit nachgewiesen worden.

Das Kalksalz wurde in der so charakteristischen Form der feinen, durchsichtigen, leicht verwitterbaren Nadeln erhalten. Eine Wasserbestimmung ergab 29,28 pCt., während der isobuttersaure Kalk 29,6 pCt. Wasser enthält. Da das Kalksalz der normalen Buttersäure beim Erwärmen der concentrirten Lösung in glänzenden Blättchen ausfällt, so wurde auch dieser Versuch angestellt, aber beim Erhitzen nicht einmal eine Trübung beobachtet. Das Silbersalz wurde in den für die Isobuttersäure charakteristischen dünnen, rechtwinkligen Blättchen erhalten. Die Analyse gab einmal 55,71, ein andres Mal 55,55 pCt. Silber; bei der Verbrennung wurden 24,55 pCt. Kohlenstoff und 3,29 pCt. Wasserstoff gefunden; die Theorie verlangt für $C_4H_7AgO_2$: 55,38 Ag, 24,61 C und 3,58 H.

Ausser Benzoëssäure und Isobuttersäure war, wengleich in weit geringerer Menge, auch Essigsäure gebildet worden. Aus einer Kalksalz-Mutterlauge wurden durch fractionirtes Fällen zwei Silbersalze gewonnen, von welchen das eine 60,48, das andere 60,75 pCt. Silber enthielt. Ein anderes aus einem sehr löslichen Kalksalz dargestelltes Silbersalz gab 63,07 pCt. Silber. Das essigsäure Silber enthält 64,67 pCt.

Aus diesen Resultaten können folgende Schlüsse gezogen werden. Die Bildung der Benzoëssäure beweist, dass auch das Butyl-Phenylketon den sonst gemachten Erfahrungen gemäss oxydirt wird; also so, dass das Carbonyl mit dem Phenyl verbunden bleibt. Dann lehrt die Bildung der Isobuttersäure, dass in dem angewandten Keton und folglich auch in der Valeriansäure und dem Amylalkohol, die zu seiner Bereitung gedient hatten, Isobutyl enthalten war. Da aber die verarbeitete Valeriansäure zum bei Weitem grössten Theil aus inactiver Säure bestand, und da viel Isobuttersäure gebildet worden war, so muss weiter geschlossen werden, dass die inactive Valeriansäure und der inactive Amylalkohol Isobutyl enthalten. Sie sind also:



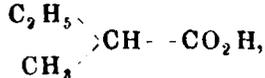
Dies Resultat ist nun freilich nicht neu, insofern die Constitution des Gährungs-Amylalkohols und der daraus entstehenden Valeriansäure schon durch die Versuche von Erlenmeyer*), Frankland und Dappa**) und Buttlerow***) mit ziemlicher Sicherheit festgestellt war. Aber meine Versuche fügen den seitherigen Beweismitteln ein weiteres hinzu und sie zeigen jedenfalls die Anwendbarkeit der Methode der Oxydation der Ketone zur Ermittlung der Constitution der Säuren und Alkohole.

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 338.

**) Ibid. CXLV. 78.

***) Diese Berichte III. 95.

Ob die Essigsäure, deren Bildung ich beobachtet habe, ihre Entstehung einer secundären und unregelmässig verlaufenden Oxydation desselben Ketons verdankt, ob sie aus Verunreinigungen entstand, die durch die Art der Darstellung dem Keton beigemischt waren; oder ob sie vielleicht das regelmässige Oxydationsprodukt desjenigen Ketons ist, welches aus der in der verarbeiteten Säure enthaltenen, activen Valeriansäure entstanden war, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden. Wenn die active Valeriansäure vielleicht Aethyl-Methyl-Essigsäure ist,



so muss sie allerdings bei der Oxydation ihres Ketons Essigsäure liefern.

Um diese Fragen endgültig zu entscheiden, will ich jetzt einerseits inactive Valeriansäure in völlig reinem Zustande und andererseits möglichst active Valeriansäure darstellen. Ich werde aus beiden Säuren statt der Phenyl-Ketone die Aethyl-Ketone bereiten, bei deren Oxydation das Aethyl keine Essigsäure liefern kann, welche die Beurtheilung der Resultate stören könnte. Ich werde endlich die Ketone auf synthetischem Weg darstellen, um für die Reinheit der Produkte die grösstmögliche Garantie zu haben. Hr. Prof. Erlenmeyer wird, obgleich er eine Untersuchung der verschiedenen Valeriansäuren angekündigt hat, wohl nichts dagegen einwenden, wenn ich diese neue Reaction auf diese Säuren anwende.

15. Heinr. Rose: Vorläufige Mittheilung über Amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 22. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Beschäftigt mit dem Studium auf verschiedenen Wegen dargestellter Amidobenzolsulfosäuren, sehe ich mich durch eine in No. 18 des vierten Jahrganges dieser Berichte enthaltene Mittheilung, deren zu Folge Hr. O. Müller in Zürich sich mit einem naheliegenden Thema beschäftigt, zu einer kurzen Notiz veranlasst, welcher ich bald ausführlichere Mittheilung folgen lassen werde.

Die aus dem Nitrobenzol durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure erzielte Nitrobenzolsulfosäure, deren Baryumsalz Schmitt*) analysirte, über welche ich eingehendere Mittheilungen gemacht habe**), giebt eine von Schmitt bereits untersuchte Amidobenzolsulfosäure. Verdünnte Lösungen dieser Säure färben Fichten-

*) Ann. Chem. Pharm. CXX, 168.

**) Zeltschr. f. Chem. 1871, 234.