

88. C. Willgerodt: Ueberführung von Ketonen und Aldehyden in Säuren und Säureamide mittelst gelben Schwefelammoniums.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XX, 2469) sprach ich die stickstoffhaltigen Verbindungen, die sich bei der Behandlung von methylaromatischen Ketonen mit gelbem Schwefelammonium bilden, als Ketonimide an. Ein eingehenderes Studium der gedachten Reaction und der dabei entstehenden Körper hat indessen ergeben, dass die sich in den Röhren ausscheidenden Substanzen Säureamide sind, und dass dieselben, wie es scheint, stets von den ihnen entsprechenden Säuren in Form von Ammoniumsalzen begleitet werden, die in der wässerigen Schwefelammoniumlösung verbleiben. Verdampft man diese Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockene, so vermag man die organischen Ammoniumsalze leicht von dem sich ausscheidenden Schwefel zu trennen, indem man sie mit Wasser aufnimmt.

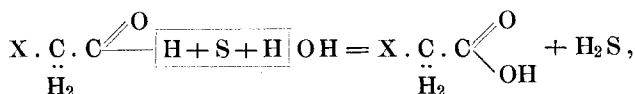
Kocht man die Säureamide mit wässerigen Lösungen der Alkalien, so gehen sie unter starker Ammoniakentwicklung in Salze über, aus denen auf dem bekannten Wege reine Säuren erhalten werden.

Das Phenylmethylketon liefert somit bei den beschriebenen Versuchen Phenylacetamid und Phenylessigsäure, das *p*-Tolylmethylketon, *p*-Tolylacetamid vom Schmelzpunkte 185° und *p*-Tolylessigsäure vom Schmelzpunkte 92°, *α*-*m*-Xylylmethylketon führt zum *α*-*m*-Xylylacetamid, das bei 183° schmilzt, und daraus gewinnt man sehr reine, in langen Nadeln krystallisirende *α*-*m*-Xylylessigsäure vom Schmelzpunkte 102°, eine Säure, die bereits von Claus und Klocke¹⁾ auf anderem Wege dargestellt worden ist. Das *α*-Naphtylacetamid, vom Schmelzpunkte 154°, ist noch nicht auf die Säure verarbeitet worden.

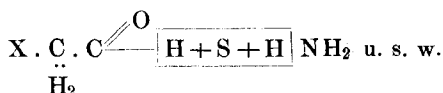
Ueberraschend ist es, dass sich die Bildung solcher stickstoffhaltigen Körper auch noch bei aromatischen Aethyl- und Propylketonen vollziehen kann. So setzt sich, wie ich nachwies, *p*-Tolyläthylketon schon bei 250° mit gelbem Schwefelammonium um. Dem Hrn. Dr. Heyer gelang es mit Hülfe meiner Reaction *α*-Naphtyläthylketon in eine Verbindung der Formel $C_{13}H_{13}NO$ zu verwandeln, welcher der Schmelzpunkt 140° (uncorr.) zukommt; dazu lieferte ihm das *α*-Naphtylpropylketon den Körper $C_{14}H_{15}NO$, vom Schmelzpunkt 160°. Während jener Arbeit betrachteten wir diese Substanzen noch als Ketonimide und aus diesem Grunde ist die Prüfung der schwefelammoniumhaltigen Mutterlaugen auf Säuren unterblieben.

¹⁾ Inaugural-Dissertation von H. Klocke. Freiburg i. B. 1887.

Die entstandenen, im Vorstehenden besprochenen Körper deuten darauf hin, dass sich bei der Umwandlung fettaromatischer Ketone in Säuren und Säureamide vermittelt gelben Schwefelammoniums ein mehrfacher Process vollziehen muss. Wengleich derselbe in verschiedener Weise gedeutet werden kann, so scheint es mir doch am wahrscheinlichsten zu sein, dass der Sauerstoff der Carbonylgruppe in die Methylgruppe des Alkyls wandert und dort zwei Wasserstoffatome deplacirt, die an das Carbonylkohlenstoffatom treten, und dass alsdann nach dieser Wanderung der Atome im Molekül des Ketons der entstehende Aldehyd entweder durch Oxydation mit Schwefel und Wasser in die Säure übergeht:

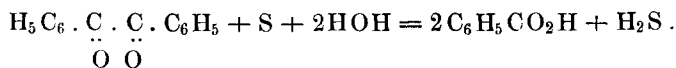


die sich darauf weiter über das Ammonsalz in das Säureamid verwandelt, oder dass sich aus dem Aldehyd, von Schwefel und Ammoniak beeinflusst, zuerst das Amid und aus diesem die Säure bildet:



Möglich ist es auch, dass beide Reactionen neben einander von Statten gehen.

Experimentell habe ich nachgewiesen, dass der Schwefel in Gegenwart einer Schwefelammoniumlösung oxydiren kann: wird Benzil mit diesem Reagens auf 270° erhitzt, so bildet sich unter anderen Körpern, wovon der eine bei 241° schmilzt, Benzoëssäure:



Weiter wurde durch Versuche erhärtet, dass, wenn Oenanthol mit gelbem Schwefelammonium eine längere Zeit auf 300° erhitzt wird, vorzüglich Oenanthsäureamid vom Schmelzpunkt 95° entsteht. Der Benzaldehyd setzt sich weit leichter um und liefert mehr Benzoëssäure als Benzamid.

Dass die Ketone von dem Schwefelwasserstoff erst reducirt, und die entstehenden Kohlenwasserstoffe darauf indirect vom Schwefel oxydirt werden könnten, musste aus dem Grunde in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen werden, weil sich die rein aromatischen Ketone leicht zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduciren lassen. Alle Versuche, alkylirte Benzole mit gelbem Schwefelammonium zu

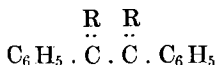
oxydiren, sind bis jetzt gescheitert, und da *α-m*-Xylylacetamid, längere Zeit mit gelbem Schwefelammonium im Rohr auf 250° erhitzt, fast unverändert bleibt und nur wenig Säure liefert, so scheint die Annahme, dass die Ketone bei der gedachten Reaction zuerst in die Säuren und diese darauf in die Amide übergehen, etwas für sich zu haben. Im hiesigen Universitätslaboratorium (Abtheilung Claus) werden die Versuche über die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Aldehyde bei hohen Temperaturen fortgesetzt werden, um die angedeuteten Prozesse vollständig aufzuklären und die Grenze der Reaction festzustellen.

Freiburg i. B., den 4. Februar 1888.

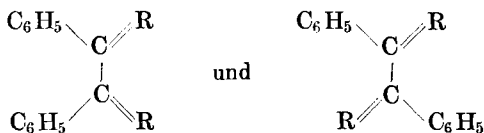
89. Victor Meyer: Ueber die Raoult'sche Methode der Molekulargewichts-Bestimmung.

(Eingegangen am 16. Februar.)

In den letzten Monaten hat mich in Gemeinschaft mit Dr. K. Auwers, Assistenten am Göttinger Universitätslaboratorium, eine demnächst ausführlich mitzutheilende Untersuchung über gewisse Abkömmlinge des Benzils beschäftigt. Dieselbe ergab bei der, in verschiedenartigster Weise vorgenommenen Prüfung für 2 Reihen isomerer Körper unzweifelhaft die gleiche Structur (im Sinne der bisherigen Theorie), bei totaler Verschiedenheit der Substanzen selbst und ihrer Derivate, so dass die Constitution derselben durch das Schema



wiedergegeben und ihre Isomerie durch die — im Sinne der Le-Bel-van t'Hoff'schen Theorie räumlich gedachten — Formeln:



ausgedrückt werden muss.

Da diesem Ergebnisse insofern eine ungewöhnliche Tragweite zukommt, als es zu einer Modification der van t'Hoff-Wislicenus'schen Theorie zwingt, (nach welcher derartig constituirte Körper nur in einer —, und zwar nach Wislicenus in der »begünstigteren« Verbindungsform II existenzfähig sind), so musste uns natürlich daran