

117. Hans Meyer:

Darstellung von Ketonen aus Aldehyden mittels Diazomethan.

(Eingegangen am 16. Februar 1907.)

In dem eben erschienenen Hefte der »Berichte« teilt Hr. Schlotterbeck¹⁾ mit, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde die entsprechenden Ketone entstehen, und behält sich das weitere Studium dieser Reaktion vor.

Nach seiner Angabe hätte auch ich mich, aber mit negativem Erfolge, mit Untersuchungen in dieser Richtung befaßt.

Zu dieser Meinung ist Hr. Schlotterbeck offenbar dadurch gelangt, daß er nur das Referat über meine Mitteilung im Zentralblatte²⁾ gelesen hat. Hätte Hr. Schlotterbeck in die, in den Monatsheften für Chemie erschienene³⁾ Originalarbeit Einsicht genommen, so hätte er wohl nicht ein Gebiet, das ich mir ausdrücklich vorbehalten habe, ohne mit mir in Fühlung zu treten, für sich in Anspruch genommen.

In der zitierten Publikation, welche, wie ausdrücklich hervorgehoben wurde, nur einige der von mir in Angriff genommenen Versuche anführte, habe ich unter anderem mitgeteilt, daß *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd bei der Behandlung mit Diazomethan Produkte liefern, die nach Schmelzpunkt, Analyse, Eigenschaften des Phenylhydrazons und nach dem Verhalten bei der Oxydation den resp. Acetophenonen entsprechen, die ich aber, den Literaturangaben zufolge, wegen ihrer Geruchlosigkeit und (Schwer-)Löslichkeit in Lauge für von den wahren Ketonen verschieden betrachten mußte. Man konnte ja vermuten, daß sich hier die isomeren Enolformen bilden würden, die wohl in jedem Falle als primäre Reaktionsprodukte entstehen werden.

Seither, nachdem die Nitroacetophenone leichter zugänglich geworden sind, konnte ich konstatieren, daß die Verschiedenheiten, die ich früher annehmen mußte, nicht bestehen: die reinen Nitroacetophenone sind vollkommen geruchlos, geben mit Laugen, namentlich mit alkoholischen, rotgelbe Färbungen und sind auch in alkalischen Lösungen von geeigneter Konzentration in der Hitze löslich.

Auch der Mischungsschmelzpunkt von *m*-Nitroacetophenon und dem mittels Diazomethan erhaltenen festen Körper zeigt Konstanz.

Sonach besteht kein Zweifel mehr darüber, daß die Nitrobenzaldehyde, neben anderen Substanzen, bei der Einwirkung von Diazo-

¹⁾ Diese Berichte 40, 479 [1907].

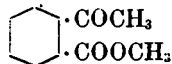
²⁾ Chem. Zentralblatt 1906, I, 555. Hier ist auch das Einreichungsdatum meiner Arbeit an die Wiener Akademie der Wissenschaften — 13. Juli 1905 — angegeben.

³⁾ Monatsh. für Chem. 26, 1295 [1905].

methan die zugehörigen Ketone liefern, und zwar erfolgt diese Reaktion nicht wegen des steigenden Molekulargewichtes, wie Hr. Schlotterbeck meint, langsamer, sondern weit energischer, als z. B. beim Benzaldehyd selbst.

Ich habe mich seither, im Hinblick auf die Aldehydsäuren, von deren Untersuchung ich ausgegangen war, namentlich auch mit der Frage der Überführbarkeit des »wahren« Phthalaldehydsäureesters in Acetophenoncarbonsäureester beschäftigt.

Läßt sich zeigen, daß letzterem — einer bei 268° siedenden Flüssigkeit — die Formel



zukommt, und geht der Phthalaldehydsäureester in dieses Produkt über, so ist für ihn die Carbonsäureform sicherer bewiesen, als dies auf anderen Wegen möglich war.

Das gleiche Verfahren kann auf verschiedene analoge Fälle angewendet werden.

Ich benutze diese Gelegenheit, um Hrn. Geheimrat Gabriel, der mir zu einem Vorversuche eine Probe Acetophenoncarbonsäure überlassen hat, bestens hierfür zu danken.

Die Resultate meiner weiteren Untersuchungen »Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde« werden wieder in den Monatsheften für Chemie erscheinen. Indem ich mir nochmals nachdrücklichst das Studium der einschlägigen Reaktionen vorbehalte, erkläre ich gleichzeitig meine Bereitwilligkeit, eine Abgrenzung des Arbeitsgebietes mit Hrn. Schlotterbeck vorzunehmen.

118. Felix B. Ahrens: Über Octane aus Steinkohlenölen.

[Aus dem landwirtschaftlich-technischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Februar 1907.)

Das Material bestand aus den Ölen, welche nach der Nitrierung von Toluol abgetrieben waren; es wurde destilliert und durch Nitriergemisch von dem noch vorhandenen Toluol befreit. Es siedete dann größtenteils zwischen 121—125°; zur folgenden Untersuchung wurde die Fraktion 121—122° verwendet. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die erst in flüssiger Luft zu einer paraffinähnlichen Masse erstarrt; spez. Gew. bei 23° 0.7245.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Ber. C 84.2, H 15.7.

Gef. » 84.1, 84.4, » 15.3, 15.3.