

377. N. Zelinsky und E. Rjachina: Ketonisierung der Naphthensäuren mit Hilfe der Katalyse.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1924.)

Die vorliegende Untersuchung wurde vor einigen Jahren begonnen, und zwar im Anschluß an die von Zelinsky, sowie von Zelinsky und Pokrowskaja vor kurzem¹⁾ veröffentlichten Arbeiten über die Natur der Naphthensäuren. Diese Arbeiten hatten den Zweck, experimentelles Material zur Aufklärung der Struktur dieser Säuren anzuhäufen und vor allem die Art des ihnen zugrunde liegenden Ringsystems aufzuklären. Da die Entstehung der Naphthensäuren mit dem Erdöl selbst direkt verbunden ist, so erscheint es einleuchtend, daß alle Bestrebungen, etwas tiefer in die Natur einzudringen, auch Licht in die Frage nach der Struktur der Kohlenwasserstoffe des Erdöls hineinbringen müssen. Andererseits wird jede neue, experimentell gewonnene Tatsache in bezug auf die Natur dieser Kohlenwasserstoffe ihren Einfluß auch auf unsere Vorstellungen von der Natur der Naphthensäuren geltend machen. Unter Zugrundelegung der Formel $C_nH_{2n-1}.COOH$ für die Naphthensäuren wäre die leichte Verwandlung derselben in Ketone von der Formel $C_nH_{2n-1}.CO.CH_3$ anzunehmen; ferner könnte man durch den Vergleich der Eigenschaften dieser Ketone mit denen der synthetischen Acetylderivate der cyclischen Kohlenwasserstoffe die Identität oder Verschiedenheit derselben feststellen. Die trockne Destillation eines Gemisches der Calcium- oder Bariumsalze der Naphthen- und Essigsäure führte jedoch nicht zu dem gewünschten Ziel,¹ namentlich nicht im Sinne der Ausbeute und der Erhaltung des ursprünglichen Ringsystems in den entstehenden Ketonen in unveränderter Form. Wir mußten deshalb zu der von Senderens²⁾ für aliphatische und aliphatisch-aromatische Säuren so gut ausgearbeiteten katalytischen Methode greifen. Senderens hat bekanntlich gefunden, daß sich für die Synthese der Ketone Thorium- bzw. Zirkoniumoxyd als besonders wertvolle Katalysatoren erweisen. Die cyclischen Säuren im allgemeinen, und speziell die hexahydro-aromatischen, waren in dieser Hinsicht noch nicht untersucht. Die Erforschung der katalytischen Ketonisierung dieser Säuren erschien uns jedoch um so mehr von Interesse, als die ungesättigten Fettsäuren von derselben empirischen Zusammensetzung, wie die gesättigten cyclischen Säuren, nach den Feststellungen von Senderens unter diesen Bedingungen keine Ketone geben. Bei der Übertragung der ThO_2 - und ZrO_2 -Katalyse auf die Naphthensäuren waren schon unsere früheren Versuche positiv ausgefallen; ferner hatten wir uns bereits überzeugt, daß die Cycloparaffinsäuren hierbei offenbar ausnahmslos gute, allerdings bald größere, bald geringere Keton-Ausbeuten liefern. Als dann Sabatier und Mailhe³⁾ feststellten, daß auch Manganoxydul als vorzüglicher Katalysator für die Ketonisierung geeignet ist, bedienten wir uns bei unseren späteren Versuchen zur Ketonisierung von Naphthensäuren auch dieses Oxyds als eines leicht zugänglichen und billigen Katalysators.

¹⁾ B. 57, 42—58 [1924].

²⁾ A. ch. [8] 28, 243 [1913]; C. r. 146, 1211, 148, 927 [1909].

³⁾ C. r. 158, 830 [1913].

Als Ausgangsmaterial benutzten wir die von den Kohlenwasserstoffen befreiten Kerosinsäuren des Erdöls aus Balachany (Kaukasus), welche letztere uns Hr. I. T. Gutt freundlichst zur Verfügung stellte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken. In Arbeit wurde 1 kg dieser, in der Fabrik bereits bis auf 270° abdestillierten Säuren genommen; bei der Fraktionierung ergab sich, daß nur der bis 235° siedende Anteil (99 g) eine geringe Menge Kohlenwasserstoffe enthält. Die höher siedenden Anteile, 235—250° (418 g), 250—260° (343 g), 260—270° (110 g), waren in starker Kalilauge vollkommen löslich und gaben auf Zusatz von viel Wasser nur eine kaum merkliche Opaleszenz ohne jegliche Ausscheidung von Kohlenwasserstoffen. Nach der Mitteilung von Gutt geben 1300 Pud (20800 kg) Rohöl 400 Pud (6400 kg) Kerosin, aus denen man 3 Pud (48 kg) Rohsäuren, entsprechend 1 kg reiner Säuren, erhält. Mithin enthält das Balachany'sche Erdöl 0.0048% Kerosinsäuren.

Zum Zwecke der Darstellung von Ketonen, hauptsächlich mit der Acetylgruppe, haben wir ein Gemisch von Naphthensäuren mit einem bedeutenden Überschuß von Essigsäure der Katalyse unterworfen: auf 240 g Naphthensäuren vom Sdp. 235—250° nahmen wir 304 g Essigsäure. Dieses Gemisch wurde in recht raschem Tempo aus einem Tropftrichter über frisch vorbereitetes Manganoxydul geleitet, das sich in einem durch einen elektrischen Ofen auf 410—420° erwärmten Porzellanrohr (Länge 70 cm, Durchmesser 20 mm) befand. Den Katalysator haben wir in der Weise bereitet, daß er sich zu kleinen Tetraedern oder Kügelchen formen ließ; zu diesem Zweck mischten wir Mangancarbonat mit 30—40% Zinkoxyd zu einem dicken Teig und trockneten diesen in Form von Tetraedern an der Luft. Das Zinkoxyd spielt hier die Rolle eines schwachen Zements und ermöglicht das Formen des Mangancarbonats in kleineren Stücken. Beim Erwärmen in Methylalkohol-Dämpfen behält das entstehende Manganoxydul die ihm gegebene Form, und es findet keine Verwandlung des Carbonats in pulveriges Oxydul statt, wie das bei der Reduktion des Carbonats für sich der Fall ist. Das Austrittsende des Porzellanrohres war mit einem Kühler und einer Vorlage verbunden, die das Reaktionsprodukt, eine hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Keton-Geruch, aufnahm. Das so gewonnene Katalysat wurde von dem entstandenen Wasser befreit und zur Entfernung der rückständigen unveränderten Säuren mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurden 170 g Roh-Keton gewonnen, während aus der alkalischen Lösung 110 g unveränderter Säuren ausgeschieden wurden. Man erhält jedoch viel weniger an unveränderten Säuren, wenn man das zu katalysierende Gemisch in langsamem Tempo, ungefähr 20 Tropfen in der Minute, in das Rohr eintreten läßt. So wurden z. B. aus 430 g Naphthensäuren vom Sdp. 250—270° und 500 g Essigsäure 470 g Ketone gewonnen, während nur 29 g unveränderter Säuren ausgeschieden wurden. Auf diese Weise erzielten wir in zwei Operationen über 600 g Ketone, die dann der fraktionierten Destillation zuerst bei gewöhnlichem Druck und hiernach im Vakuum unterworfen wurden.

Es sei bemerkt, daß wir aus den unveränderten Säuren bei deren Fraktionierung auch solche Anteile ausscheiden konnten, deren Siedebeginn bedeutend unter dem Kochpunkt der in Arbeit genommenen Säuren lag, und die nur geringe Fraktionen von 215—225° und 225—235° gaben; letztere waren bereits im Ausgangsmaterial verborgen, kamen aber erst nach der Katalyse deutlicher zum Vorschein, da ihre Katalysierung offenbar verhältnismäßig schwerer vor sich geht.

Das gewonnene Katalysat stellt ein kompliziertes Keton-Gemisch dar; es enthält: 1. Aceton, 2. Ketone, die durch Reaktionen zwischen den Naphthensäuren und Essigsäure entstanden sind, und 3. Ketone von höherem Molekulargewicht, die durch Einwirkung der Naphthensäuren aufeinander gebildet wurden. Wir erhielten vorwiegend Produkte der zweiten Art, weil

wir stets mit einem Überschuß von Essigsäure arbeiteten. Nach dem Abtreiben des Acetons wurde das Katalysat fraktioniert und behufs Reinigung jede Fraktion mit einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von Natriumbisulfit behandelt. Die entstandenen krystallinischen Massen wurden auf der Nutsche vom Ketonöl abgesaugt und letzteres unter öfterem Umschütteln nochmals mit Bisulfit behandelt, um nach Möglichkeit sämtliche Ketone abzuschneiden, die Bisulfit-Verbindungen geben konnten. Auf diese Weise wurden folgende Fraktionen behandelt: 160—180° (23 g), 180—185° (12 g), 185—190° (25 g), 190—195° (32 g), 195—200° (45 g), 200—210° (22 g) und 210—215°. Die höheren, bei 100—190° (20 mm) siedenden Keton-Fractionen enthalten keine bisulfit-bindenden Ketone.

Die krystallinischen Bisulfit-Verbindungen wurden mit Alkohol und Äther gewaschen, mit Soda zersetzt und die Ketone mit Wasserdampf abgetrieben. Die vom Bisulfit nicht angegriffenen Ketonöle wurden ebenfalls mit Wasserdampf über Natronlauge abdestilliert.

Die Fraktionierung der aus den Bisulfit-Verbindungen ausgeschiedenen Ketone ergab eine Reihe von Fraktionen, von denen folgende analysiert wurden:

1. 177—184°: 0.1526 g Sbst.: 0.4193 g CO₂, 0.156 g H₂O.

C₇H₁₂O. Ber. C 74.93, H 10.79. Gef. C 74.94, H 11.44.

Das Semicarbazon dieses Ketons — ein feinkrystallinisches Pulver — schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 105—107°.

2. 184—190°: 0.1691 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1772 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.07, H 11.51. Gef. C 76.76, H 11.70.

$d_4^{15} = 0.8836$; $n_D^{15} = 1.4385$. Mol.-Refrakt. = 41.62; theoret. = 41.61.

Der Schmp. des Semicarbazons ergab sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol zu 135°.

3. 204—207°: 0.1092 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.07, H 11.51. Gef. C 77.06, H 11.82.

$d_4^{15} = 0.8921$; $n_D^{15} = 1.4429$. Mol.-Refrakt. = 41.65.

Schmp. des Semicarbazons nach Umkrystallisieren aus demselben Alkohol 142°.

4. 210—212°: 0.2227 g Sbst.: 0.6369 g CO₂, 0.2403 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.87, H 11.77. Gef. C 77.98, H 12.09.

$d_4^{21} = 0.8861$; $n_D^{21} = 1.4441$. Mol.-Refrakt. = 46.20; theoret. = 46.21.

Das aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Semicarbazon schmilzt bei 140°.

5. 212—215°: 0.1368 g Sbst.: 0.3893 g CO₂, 0.1415 g H₂O. — Gef. C 77.59, H 11.55.

$d_4^{20} = 0.8892$; $n_D^{20} = 1.4454$. Mol.-Refrakt. = 46.15; theoret. = 46.21.

Das Semicarbazon dieses Ketons schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 129°.

Aus den angeführten Daten läßt sich ersehen, daß die Katalyse zur Umwandlung der Naphthensäuren in eine Reihe von Ketonen führt, deren Siedepunkte innerhalb mehrerer Grade liegen, und die somit ein Gemisch von Isomeren repräsentieren. Die Zusammensetzung der von uns dargestellten Ketone, sowie ihre physikalischen Konstanten jedoch weisen auf deren Reinheit hin. Diese Ketone lassen sich von folgenden drei Naphthensäuren ableiten: C₆H₅.COOH, C₇H₁₃.COOH und C₈H₁₅.COOH; die allgemeine Formel der aus diesen Säuren entstandenen Ketone kann demnach vorläufig — bis zur Aufklärung der Natur des cyclischen Kohlenwasserstoff-Restes — nur durch die Formel: C_nH_{2n-1}.CO.CH₃ ausgedrückt werden.

Was nun das Keton $C_5H_9.CO.CH_3$ anbetrifft, welches aus der erst erwähnten Säure entsteht, so ist dasselbe jedenfalls ein Derivat eines einfacheren Ringsystems als Cyclohexan. Das Keton $C_6H_{11}.CO.CH_3$, das aus Hexahydro-benzoesäure oder Methyl-cyclopentan-carbonsäure entstehen könnte, wurde von uns nicht aufgefunden. Die Abwesenheit des der Hexahydro-benzoesäure entsprechenden Ketons ist allerdings nicht weiter erstaunlich, da es weder Aschan noch weit später uns⁴⁾ gelungen ist, auch nur die geringsten Mengen dieser Säure unter den Naphthensäuren nachzuweisen, die uns zur Ketonisierung dienten. Ferner gelang es uns nicht, das Keton zu isolieren, das aus der Säure $C_7H_{12}O_2$ entstehen könnte, welche letztere mit der Hexahydro-benzoesäure isomer ist und von Aschan unter den Naphthensäuren aufgefunden wurde. Aus der (wenn auch in geringer Menge eintretenden) Entstehung des nächst niederen Gliedes der Reihe, nämlich des Ketons $C_5H_9.CO.CH_3$, könnte man zwar auch auf die Bildung des Ketons $C_8H_{11}.CO.CH_3$, als eines Derivats der Hexanaphthen-carbonsäure, wenigstens in geringer Menge, schließen; denn die Ausbeute müßte schon deshalb gering sein, weil zur Ketonisierung die Säuren mit dem Siedebeginn 235° genommen wurden, welche die niedriger siedende Säure nur in geringer Menge enthalten könnten. Das dieser Säure entsprechende Keton wurde von uns aus den bis 235° siedenden Naphthensäuren erhalten. Auf die bei der Ketonisierung der niedrigen Fraktionen der Naphthensäuren entstehenden Ketone hoffen wir in Kürze zurückzukommen.

Die Ketone $C_7H_{13}.CO.CH_3$ und $C_8H_{15}.CO.CH_3$ repräsentieren, wie aus obigen Daten hervorgeht, ein Gemisch von Isomeren, unter denen jedenfalls nicht die Derivate des Cyclohexans, sondern die anderer Ringsysteme vorherrschen.

Behufs weiterer Aufklärung des cyclischen Charakters des Kohlenwasserstoff-Restes in den dargestellten Ketonen wurden die Fraktionen $210-212^{\circ}$ und $212-215^{\circ}$, deren Analyse oben angegeben ist, mit Natrium in wasserhaltigem Äther reduziert, wobei ein Alkohol in Form einer dicken, völlig durchsichtigen Flüssigkeit erhalten wurde; letztere gab bei der Fraktionierung als Hauptanteil 23 g einer bei $111-113^{\circ}$ (20 mm) siedenden Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften:

$d_4^{21} = 0.8849$; $n_D^{21} = 1.4526$. Mol.-Refrakt. = 47.69; ber. für $C_{10}H_{20}O = 47.51$.

Bei Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor wurde der Alkohol in das Jodid übergeführt, dessen Hauptmenge bei $128-130^{\circ}$ (22 mm) siedete. Das gesamte Jodid nebst Vor- und Nachlauf wurde dann durch Einwirkung von Zinkstaub und wäßrigem Alkohol in den bei $162-171^{\circ}$ siedenden Kohlenwasserstoff verwandelt. Letzterer wurde in zwei Fraktionen von folgenden Konstanten zerlegt:

$162-165^{\circ}$: $d_4^{20} = 0.7872$; $n_D^{20} = 1.4315$.

$168-171^{\circ}$: $d_4^{21} = 0.7891$; $n_D^{21} = 1.4330$.

Die Molekularrefraktion der ersten Fraktion war 46.08 und die der zweiten 46.07, während theoretisch der Formel $C_{10}H_{20}$ der Wert 46.03 entspricht.

Die Dampfdichte dieser Kohlenwasserstoffe wurde nach V. Meyer in Diphenylamin-Dampf in einer Stickstoff-Atmosphäre ermittelt: 0.0754 g Sbst. (erste Fraktion) verdrängten 13.3 ccm Stickstoff (20° , 747 mm), woraus $D = 4.92$. 0.0742 g Sbst.

⁴⁾ vergl. B. 57, 42, 51 [1924], sowie die vorliegende Arbeit.

(zweite Fraktion) verdrängten 13.0 ccm Stickstoff, woraus $D_4^1 = 4.96$ und Molekulargewicht = 142. Mol.-Gew. ber. für $C_{10}H_{20} = 140.16$.

Die dargestellten Kohlenwasserstoffe bilden ein Gemisch von künstlichen Dekanaphthenen, zu deren Synthese die in die Ketone verwandelten Oktanaphthen-carbonsäuren dienten. In diesen Dekanaphthenen muß eine von den den Wasserstoff des Kerns vertretenden oder den die bereits vorhandene Seitenkette verlängernden Gruppen die Äthylgruppe sein.

Es ist von Interesse, die Eigenschaften der Dekanaphthene, die aus den Nonanaphthen-carbonsäuren durch sukzessive Reduktion zu Kohlenwasserstoffen erhalten wurden und in die eine Methylgruppe in die Seitenkette eingeführt wurde, mit den Eigenschaften der eben beschriebenen Dekanaphthene zu vergleichen, welche letztere aus der Oktanaphthen-carbonsäure entstanden sind und ein Äthylradikal enthalten.

Die ersteren⁵⁾ siedend bei 155–161°, die einzelnen Fraktionen weisen folgende Konstanten auf:

$$d_4^{20} = 0.7849, 0.7860, 0.7866;$$

$$n_D^{20} = 1.4305, 1.4314; n_D^{13} = 1.4349.$$

Die letzteren siedend, wie oben gezeigt wurde, höher — von 162–171° —, weisen aber im übrigen fast die gleichen Konstanten auf. Auch die Konstanten der aus dem Erdöl isolierten Dekanaphthene sind nahezu dieselben.

Vergleicht man ferner die Eigenschaften der Dekanaphthene aus Naphthensäuren mit denen des aus Menthen durch Hydrogenisierung dargestellten Menthans (Sdp. 170.5–171° (korr.); $d_4^{20} = 0.7993$; $n_D^{20} = 1.4389$), so sieht man, wie groß der Unterschied ist. Hieraus folgt, daß die aus den Naphthensäuren dargestellten Dekanaphthene sich nicht von einem hexahydro-aromatischen Kern ableiten lassen. Dieser Schluß ergänzt die früher veröffentlichten Arbeiten⁶⁾ des einen von uns über die Natur der Naphthensäuren.

Die Ketone, die mit Bisulfit keine Verbindungen gaben, wurden ebenfalls fraktioniert und die gewonnenen Fraktionen analysiert.

1. 190–193°: 0.1152 g Sbst.: 0.3243 g CO_2 , 0.1205 g H_2O .

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.07, H 11.51. Gef. C 76.76, H 11.69.

$d_4^{20} = 0.8855$; $n_D^{20} = 1.4416$. Mol.-Refrakt. = 41.79; theoret. = 41.61.

Das Semicarbazon schmilzt nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol bei 125°, während die Semicarbazone der bisulfit-bindenden Ketone von derselben Zusammensetzung, wie wir bereits sahen, bei 135° und 142° schmelzen.

2. 200–202°: 0.1292 g Sbst.: 0.3631 g CO_2 , 0.1363 g H_2O . — Gef. C 76.63, H 11.81.

Das aus verd. Alkohol krystallisierte Semicarbazon schmilzt bei 133°.

3. 202–205°: 0.1125 g Sbst.: 0.3177 g CO_2 , 0.1200 g H_2O . — Gef. C 77.03, H 11.85.

$d_4^{20} = 0.8863$; $n_D^{20} = 1.4438$. Mol.-Refrakt. = 41.95.

Das Semicarbazon schmilzt bei 130°.

4. 205–207°: 0.1124, 0.1033 g Sbst.: 0.3180, 0.2923 g CO_2 , 0.1173, 0.1084 g H_2O .

Gef. C 77.16, 77.18, H 11.64, 11.74.

$d_4^{13.5} = 0.8880$; $n_D^{13.5} = 1.4429$. Mol.-Refrakt. = 41.84; ber. für $C_9H_{16}O = 41.61$.

Das aus wäßrigem Methanol umkrystallisierte Semicarbazon schmilzt bei 127°.

⁵⁾ B. 57, 54 [1924].

⁶⁾ loc. cit., S. 58.

5. 207—210°: 0.1377 g Subst.: 0.3933 g CO₂, 0.1456 g H₂O.
C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.87, H 11.77. Gef. C 77.87, H 11.82.
 $d_4^{23} = 0.8876$; $n_D^{23} = 1.4433$. Mol.-Refrakt. = 46.09; theoret. = 46.31.
Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Semicarbazon schmilzt bei 121°.
6. 212—215°: 0.1169 g Subst.: 0.3373 g CO₂, 0.1277 g H₂O.
C₁₁H₂₀O. Ber. C 78.50, H 11.99. Gef. C 78.66, H 12.22.
 $d_4^{20} = 0.8869$; $n_D^{20} = 1.4454$. Mol.-Refrakt. = 50.49; theoret. = 50.82.
Das aus Alkohol krystallisierte Semicarbazon schmilzt bei 125°.
7. 220—222°: 0.1128 g Subst.: 0.3290 g CO₂, 0.1221 g H₂O.
8. 222—225°: 0.1183 g Subst.: 0.3455 g CO₂, 0.1238 g H₂O.
C₁₂H₂₂O. Ber. C 79.03, H 12.17. Gef. C 79.56, 79.64, H 12.12, 11.70.
 $d_4^{20} = 0.8911$; $n_D^{20} = 1.4511$. Mol.-Refrakt. = 55.08; theoret. = 55.42.
Das aus wäßrigem Alkohol krystallisierte Semicarbazon schmilzt bei 114°.
9. 230—235°: 0.1257 g Subst.: 0.3630 g CO₂, 0.1355 g H₂O. — Gef. C 78.75, H 12.06.
 $d_4^{15} = 0.9003$. Das Semicarbazon schmilzt bei 116°.

Die Entscheidung der Frage nach der Struktur dieser Ketone wird sich durch den Vergleich mit den synthetischen Ketonen von gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Ringsystemen ermöglichen lassen. Einige von diesen Ketonen sind bereits bekannt, während viele andere noch darzustellen sind, bis wir in den Besitz aller Daten gelangen, die zum Vergleich und zur Erforschung der Struktur der bei der Ketonisierung der Naphthensäuren entstehenden Ketone erforderlich sind.

Wie man sieht, haben wir aus den Ketonen, die keine Bisulfit-Verbindungen geben, 9 Fraktionen ausgeschieden; die innerhalb 190—207° siedenden bestehen aus isomeren Ketonen, die aus den Naphthensäuren von der Zusammensetzung C₇H₁₃.COOH entstanden sind; die Fraktion 207—210° entspricht den aus den Säuren C₈H₁₅.COOH entstandenen Ketonen; die Fraktion 212—215° besteht aus den Ketonen, die aus Säuren von der Zusammensetzung C₉H₁₇.COOH hervorgingen, und die bei 220—235° siedenden Ketone endlich repräsentieren ein Gemisch mehrerer aus den Naphthensäuren von der Zusammensetzung C₁₀H₁₉.COOH entstandener Isomeren.

Nach ihrer chemischen Beschaffenheit und in Bezug auf die nähere Struktur des ihnen zugrunde liegenden Ringsystems scheinen diese Ketone ein Gemisch von vielen Modifikationen zu sein, was u. a. auch daraus zu ersehen ist, daß sie nicht durchweg mit Bisulfit Doppelverbindungen geben, sowie auch daraus, daß die Fraktion 212—215° des gegen Bisulfit indifferenten Ketons die Bruttoformel C₁₁H₂₀O hat, während dieselbe Fraktion des aus der Bisulfit-Verbindung ausgeschiedenen Ketons die Zusammensetzung C₁₀H₁₈O aufweist. Die oberhalb 235° siedenden Ketone sind vorläufig noch nicht untersucht worden; neben den höheren Homologen der die Acetylgruppe enthaltenden Naphthen-Ketone enthält das Katalysat auch verschiedene Ketone von der Zusammensetzung (C_nH_{2n-1})₂CO, die durch Einwirkung zweier Moleküle Naphthensäure aufeinander entstanden sind.

Zweck dieser Arbeit war festzustellen, inwiefern die Naphthensäuren der Ketonisierung auf katalytischem Wege fähig sind, und ob sie in dieser Beziehung einen positiven Unterschied von den ungesättigten Fettsäuren aufweisen. Schließlich wäre noch von Interesse festzustellen, ob alle Naphthensäuren, unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Struktur, sich unter den beschriebenen Bedingungen gleich leicht ketonisieren lassen. Diese Frage läßt sich, ungeachtet der Mannigfaltigkeit der Naphthensäuren, bejahend beantworten.