Ueber die Oxydation der Ketone;

von *A. Popoff*.

Zweite Abhandlung.

(Eingelaufen den 7. Januar 1872.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen **145**, 283 eine Untersuchung über die Oxydation der Ketone veröffentlicht und namentlich die Resultate mitgetheilt, zu welchen ich bei der Oxydation des Methyläthylketons *) und Methylamylketons gekommen war, welche beide durch Einwirkung der Chloranhydride der entsprechenden Säuren auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale erhalten worden waren. Das erstere gab bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nur Essigsäure, das zweite Essigsäure und Valeriansäure. Da ich die bei diesen Oxydationen beobachteten Regelmäßigkeiten des Zerfallens der Ketone weiter prüfen wollte, so habe ich zunächst das Verhalten des Diäthylketons und des Aethylpropylketons gegen Oxydationsmittel untersucht. Die Resultate dieser Arbeit sind schon vor längerer Zeit in der Zeitschrift für Chemie 1868, 619 mitgetheilt worden. Ich halte es jetzt für geeignet, auch in einer deutschen Zeitschrift die Details dieser Versuche zu veröffentlichen, so wie ich dieselben in einer ausführlichen Abhandlung in russischer Sprache : „über die Oxydation der Ketone“, Kasan 17. März 1869, niedergelegt habe.

*) Ich will bei dieser Gelegenheit einen Fehler berichtigen, welcher sich im **145**. Band dieser Annalen eingeschlichen hat. Derselbe befindet sich auf Seite 259, Zeile 18 von oben; statt „bei 100°“ muß es heißen : „bei 56°“.

I. Fette Ketone.

1) Diäthylketon.

Dieses Keton ist zuerst von Morley *) erhalten worden, und zwar durch trockene Destillation des Baryumpropionats. Freund**), welchem man die Entdeckung der synthetischen Bildungsweise der Ketone verdankt, stellte das Diäthylketon dar, indem er Chlorpropionyl auf Zinkäthyl einwirken liefs. Wanklyn***) zeigte, dafs bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl ebenfalls Diäthylketon gebildet wird. Ich habe das Diäthylketon nach der von Freund angegebenen Methode dargestellt. Das Chlorpropionyl — aus reiner synthetischer Propionsäure mit Dreifach-Chlorphosphor bereitet; Siedepunkt 73 bis 80° — wurde im Verhältnifs von einem Molecul auf zwei Molecule Zinkäthyl für die Reaction verwendet. Die Reaction wurde ganz so geleitet wie bei der Bereitung der früher beschriebenen Ketone. Das Product wurde durch Destillation von der Salzlösung getrennt, mit trockenem Kaliumcarbonat entwässert und rectificirt. Der grösste Theil ging zwischen 100 und 104° über; eine geringe Menge von höher siedender Flüssigkeit blieb zurück. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung mit Natriumbisulfit dargestellt. Das Diäthylketon bildet nämlich bei längerem Umschütteln mit Mononatriumsulfit und besonders beim Erkalten eine krystallinische Verbindung, die in langen, manchmal mehr als zolllangen feinen Nadeln erhalten wird. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser, wobei sie sich theilweise zersetzen und freies Keton ausscheiden. Bei gelindem Erwärmen der wässerigen Lösung tritt völlige Zersetzung ein.

*) Diese Annalen 78, 187.

**) Daselbst 118, 1.

***) Daselbst 140, 211.

Zur Darstellung dieser krystallinischen Verbindung ist es unerläßlich, eine möglichst concentrirte Lösung von Mononatriumsulfit und möglichst getrocknetes Keton anzuwenden. Die Krystalle wurden auf Filtrirpapier ausgepresst und dann mit Potaschelösung zersetzt. Dabei scheidet sich das Keton als ölige Schicht auf der Oberfläche der Salzlösung aus; es wird mit einer Pipette abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation siedet das trockene Keton zwischen 100 und 102° (Morley fand den Siedepunkt 100°, Freund 100 bis 101° bei 737,2 MM., Wanklyn von 99 bis 110°). Sein spec. Gewicht ist bei 17,5° = 0,815. Es ist in Wasser weniger löslich als das Methyläthylketon.

Beim Verbrennen von 0,1927 Grm. des Ketons mit Kupferoxyd wurde 0,4935 Kohlensäure und 0,2043 Wasser erhalten. Diese Zahlen entsprechen dem folgenden Procentgehalt :

	Berechnet	Gefunden
C ₈	69,77	69,85
H ₁₀	11,63	11,77.

Oxydation. — 3 Grm. des Ketons wurden mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Das oxydirende Gemisch war vorher zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen zum Sieden erhitzt worden. Bei der Oxydation wurde das Entweichen von Kohlensäure bemerkt. Durch Destillation wurde eine stark saure Flüssigkeit gewonnen, die mit reinem Calciumcarbonat gesättigt wurde. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes wurde durch Verdunsten concentrirt und dann der fractionirten Fällung mit einer Lösung von Silbernitrat unterworfen. Die erhaltenen Niederschläge des Silbersalzes wurden auf verschiedenen Filtern gesammelt, mit einer geringen Menge von Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier ausgepresst, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten :

	Quantität des Silbersalzes	Quantität des metall. Silbers	In Procenten	
1. Fällung.	0,1483 Grm.	0,0900 Grm.	60,68	Berechnet für
2. "	0,1888 "	0,1148 "	60,80	$C_8H_8AgO_2$ 59,66
3. "	0,3658 "	0,2238 "	61,18	und für
4. "	0,1888 "	0,1156 "	61,23	$C_8H_8AgO_2$ 64,67.
5. "	1,0099 "	0,6262 "	62,00	

Aus diesen Analysen geht hervor, daß alle Niederschläge aus einem Gemisch von Silberacetat und -propionat bestanden. Wanklyn fand auch bei der Oxydation des von ihm erhaltenen Ketons Propionsäure und Essigsäure. Folglich zerfällt das Diäthylketon bei der Oxydation in der Weise, daß das eine Aethyl, verbunden mit dem Carbonyl $CH_3 - CH_2 - CO$, direct in Propionsäure $CH_3 - CH_2 - CO_2H$ übergeht, während das andere Aethyl $CH_3 - CH_2$ zu Essigsäure $CH_3 - CO_2H$ oxydirt wird.

Mit dem Diäthylketon sind das Methylpropylketon und das Methylpseudopropylketon isomer :

Methylpropylketon

Methylpseudopropylketon.

Da Grimm die Eigenschaften dieser isomeren Ketone vor Kurzem zusammengestellt hat *), so halte ich es für überflüssig, hier nochmals auf diesen Gegenstand einzugehen. Besondere Oxydationsversuche sind mit diesen Ketonen nicht ausgeführt worden, erscheinen aber auch kaum nöthig, weil sich aus den von Würtz und Kolbe bei der Oxydation der entsprechenden Alkohole gewonnenen Resultaten ziemlich sichere Schlüsse auf die Oxydationsproducte der zugehörigen Ketone ziehen lassen.

*) Diese Annalen 157, 249.

Dem Methylpropylketon entspricht das Methylpropylcarbinol oder der Pseudoamylalkohol. Aus diesem hat Wurtz *) bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure erhalten.

Dem Methylpseudopropylketon entspricht das Methylpseudopropylcarbinol oder das Amylenhydrat. Dieses liefert, nach Kolbe **) und Würtz ***), bei der Oxydation zunächst ein Keton von fünf Kohlenstoffatomen, durch dessen weitere Oxydation dann Essigsäure, Dimethylketon und Kohlensäure entsteht.

2) Aethylpropylketon.

Als Friedel die Producte der trockenen Destillation von Calciumbutyrat fractionirte, erhielt er ein Keton von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ und nannte es Aethylbutylketon; bei der Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers fand er den Siedepunkt 128° , das spec. Gewicht bei $0^\circ = 0,833$.

Butlerow †) erhielt Aethylpropylketon, indem er 1 Mol. Chlorbutyryl auf 2 Mol. Zinkäthyl (nicht umgekehrt) reagiren liefs. Ich stellte das Keton durch diese letztere Reaction dar. Das

*) Diese Annalen **146**, 131.

) Daselbst **132, 102.

***) Daselbst **132**, 132.

†) Zeitschrift für Chemie 1865, 614; Bull. de la soc. Ch. de Paris 1866, 19.

Chlorbutyryl von dem Siedepunkt 95 bis 100°, welches zu dieser Synthese verwendet wurde, war aus Gährungsbuttersäure mit Dreifach-Chlorphosphor dargestellt worden. Nachdem die ganze Quantität des Chloranhydrids zum Zinkäthyl hinzugefügt worden war, wurde das Gemisch augenblicklich mit Wasser zersetzt. Das abdestillirte Keton wurde mit Kaliumcarbonat behandelt und rectificirt. Selbst bei anhaltendem Umschütteln mit einer Lösung von Mononatriumsulfit bildet dieses Keton bei gewöhnlicher Temperatur keine krystallinische Verbindung, beim Erkalten eines warmen Gemisches erhält man dagegen schuppenartige Krystalle; werden diese von der Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier ausgepresst, so bleiben sie auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; läßt man sie aber mit der Mutterlauge stehen, so gehen sie wieder in Lösung über. Diese krystallinische Verbindung löst sich leicht in Wasser und scheidet dabei durch Zersetzung des größten Theils der schwefligsauren Verbindung das freie Keton als eine ölartige Schicht auf der Oberfläche der wässerigen Lösung aus. Zur Darstellung des reinen Ketons wurden getrocknete Krystalle der Doppelverbindung mit einer Lösung von Kaliumcarbonat zersetzt. Das abgeschiedene Keton wurde mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die Flüssigkeit fing schon bei 120° zu sieden an, der größte Theil ging bis 126° über. Das spec. Gewicht wurde für ein Product von dem Siedepunkt 122 bis 125° bestimmt und bei 17,5° zu 0,818 gefunden. Das Keton besitzt einen angenehmen Geruch und ist wenig in Wasser löslich.

Bei der Verbrennung von 0,2016 Grm. des Ketons (von dem Siedepunkt 122 bis 125°) mit Kupferoxyd wurde 0,5315 Kohlensäure und 0,2259 Wasser erhalten, was dem folgenden Procentgehalt entspricht :

	Gefunden	Berechnet
C	71,87	72,00
H	12,45	12,00.

Die Oxydation dieses Ketons wurde mit einem Gemisch von Kaliumbichromat (3 Theile) und Schwefelsäure (1 Theil), verdünnt mit 10 Theilen Wasser, vorgenommen. Nach einstündigem Erwärmen *) wurde das Gemenge der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches den Geruch wahrscheinlich nicht ganz oxydirten Ketons besaß, wurde mit reinem Calciumcarbonat gesättigt und die Lösung des Calciumsalzes nach genügender Concentration der fractionirten Fällung mit Silbernitrat unterworfen.

Die Analyse der so erhaltenen Niederschläge des Silber-salzes gab folgende Resultate :

	Quantität des Silbersalzes	Quantität des metall. Silbers	In Procenten
1. Fällung	0,7268 Grm.	0,4330 Grm.	59,58
2. Fällung	0,3117 Grm.	0,1859 Grm.	59,64
3. Fällung	0,2669 Grm.	0,1592 Grm.	59,61
			Berechnet für $C_6H_8AgO_2$ 59,66

Diese Zahlen zeigen, daß die Niederschläge aus reinem Silberpropionat bestanden. Folglich kann die Spaltung dieses Ketons durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

Für ein Keton von der Formel $C_6H_{12}O$ sind nun die folgenden Fälle von Isomerie der Theorie nach möglich.

*) Während der Oxydation entweicht Kohlensäure. Zur Controle machte ich Oxydationsversuche mit den Säuren : Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure. Die Quantität des oxydirenden Gemisches, die Quantität der Säuren so wie auch die Zeit des Erhitzens waren dieselben wie bei der Oxydation der Ketone; aber die Resultate bewiesen, daß dabei die erwähnten Säuren unverändert bleiben.

Von diesen sechs Isomerieen ist I. das Aethylpropylketon, dessen Oxydation eben beschrieben wurde.

Die Formel IV. kommt offenbar dem Keton zu, welches von Frankland und Duppa *) beim Erhitzen von Isopropacetonekohlen säure-Aether mit Aetzbaryt erhalten wurde. Die Isomerie dieser beiden Ketone offenbart sich nicht nur durch ihren Ursprung, sondern auch durch die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften. Das erste siedet zwischen 122 und 125°, sein spec. Gewicht ist 0,818 bei 17,5°; das zweite siedet bei 114° (atmosph. Druck 758,4 MM.), sein spec. Gewicht ist 0,8189 bei 0°. Bei der Oxydation müssen beide völlig verschiedene Producte liefern. Während aus dem Aethylpropylketon nur Propionsäure entsteht, muß bei der Oxydation des Ketons von Frankland und Duppa Essigsäure und Isobuttersäure erwartet werden.

Ein Keton von derselben empirischen Formel, welches Williamson **) bei der trockenen Destillation eines Gemenges von essigsaurem und valeriansaurem Salze erhalten hat, betrachten Frankland und Duppa als ein Methylbutylketon (normal).

Man kann aber kaum mit dieser Annahme übereinstimmen, denn die Constitution der angewandten Valeriansäure ist un-

*) Diese Annalen 145, 78.

**) Dasellst 81, 86.

bekannt und eine blofse Siedepunktsangabe (Williamson giebt 120° für sein Keton) genügt nicht, um dieselbe aufzuklären. Diese Constitution kommt wohl eher dem Keton zu, welches Erlenmeyer und Wanklyn *) bei der Oxydation des secundären Pseudo-Hexylalkohols erhielten und dessen weitere Oxydation Essigsäure und Buttersäure ergab. Nach diesen Oxydationsproducten läßt sich folgendes Schema aufstellen :

Diese Chemiker haben nun allerdings nicht nachgewiesen, ob die von ihnen erhaltene Buttersäure normale oder Isobuttersäure war, aber darüber geben die Untersuchungen von Chapman und Thorpe **) über das Hexylen aus Mannit Aufklärung. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs wurde Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Propionsäure kann aber nur gebildet werden, wenn in dem untersuchten Hexylen normales Propyl enthalten ist :

nicht aber wenn es statt dessen Pseudopropyl enthält :

*) Diese Annalen **135**, 129; Zeitschrift für Chemie 1863, 564.

) Dasselbst **142, 162.

Das Normalpropyl muß dann aber auch in dem secundären Alkohol enthalten sein, welchen Erlenmeyer und Wanklyn untersuchten.

Ein weiterer Beweis für diese Constitution findet sich in den Untersuchungen, welche Schorlemmer*) vor Kurzem veröffentlicht hat. Aus dem Hexylen des Steinöls erhielt er neben normalem Hexylalkohol einen Pseudohexylalkohol, identisch mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit dargestellten. Durch Oxydation entstand zunächst ein Keton und bei weiterer Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure. Was die übrigen oben aufgeführten Ketone von der Formel $C_6H_{12}O$ betrifft, so liegen zwar keine Oxydationsversuche vor; aber man kann, wenn man nach Analogie urtheilt, mit ziemlicher Sicherheit voraussehen, daß ihr Verhalten bei der Oxydation für jedes von ihnen charakteristisch sein wird. Das zweite, das Aethylpseudopropylketon, muß bei der Oxydation Propionsäure und Dimethylketon liefern, oder dessen Oxydationsproducte. Das fünfte wird Essigsäure und Methyläthylketon oder dessen Oxydationsproducte erzeugen. Aus dem sechsten werden voraussichtlich neben Essigsäure die Oxydationsproducte des tertiären Butyls gebildet werden.

Um die Natur der Oxydationsproducte schon bis zu einem gewissen Grade in den Formeln der Ketone anzudeuten, ist in den oben zusammengestellten Formeln die Gruppe CO stets neben dasjenige Alkoholradical geschrieben worden, mit welchem sie bei der Oxydation vereinigt bleibt.

II. Aromatische Ketone.

1. Methylphenylketon.

Dieses schon mehrfach untersuchte Keton wird gewöhnlich durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 615; **4**, 396.

benzoësaurem Salz dargestellt. Um mehr Garantie für die Reinheit des zu oxydirenden Präparats zu haben, habe ich vorgezogen, es auf synthetischem Wege zu bereiten.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Zinkmethyl ist so energisch, daßs Explosion eintritt. Aether ist als Verdünnungsmittel wenig geeignet, da er bei der stürmischen Einwirkung sich zu rasch verflüchtigt. Gute Resultate werden erzielt, wenn reines krystallisirbares Benzol zur Verdünnung angewandt wird. Für meine Zwecke war Benzol auch deshalb jedem anderen Verdünnungsmittel vorzuziehen, weil ich so sicher sein konnte, in dem Product keine Verunreinigungen zu haben, die bei der Oxydation Essigsäure erzeugen konnten.

Das Methylphenylketon*) vom Siedepunkt 199 bis 200° wurde in der Weise mit der Oxydationsmischung behandelt, daßs 2 Theile desselben mit einem Gemisch von 4 Theilen Kaliumbichromat, 5½ Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen 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 abdestillirt, wobei im Kühlrohr Krystalle auftraten, die sich als Benzoësäure 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 pC. Ag, welches der Zusammensetzung des benzoësauren Silbers (47,16 pC.) genau entspricht. Andere Säuren ließen sich weder im Destillat noch im Rückstande auffinden.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 720.

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

2. Aethylphenylketon.

Das Aethylphenylketon*), welches in ähnlicher Weise aus Chlorbenzoyl und Zinkäthyl bei Anwesenheit von Benzol dargestellt war**), kochte bei 208 bis 212°; es besaß einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser unlöslich und leichter als dieses. Mit Mononatriumsulfit konnte ich wie bei dem Methylphenylketon keine krystallinische Verbindung erhalten. Die Oxydation wurde in der so eben besprochenen Weise vorgenommen und dazu das bei 210° übergehende Product verwendet. 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 pC. Silber. Für benzoësaures Silber berechnet sich 47,16 pC., für ein Gemisch von gleichviel Moleculen essigsaurem und benzoësaurem Silber 54,52 pC. Es erscheint daher als sicher, daß die Niederschläge aus den Salzen 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 ver-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 720.

**) Freund erhielt es bei derselben Reaction. Diese Annalen 111, 20; Kalle, Zeitschrift für Chemie 1861, 454.

dampft und mit Arsenigsäure erhitzt; sofort trat der Geruch nach Kakodyl auf. Das später Uebergelende wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampfen gelassen; es blieben nadelartige Krystalle vom Schmelzpunkt 121,5° zurück. Außerdem wurde noch Benzoësäure mit allen ihr zukommenden Eigenschaften aus dem Destillationsrückstand durch Kochen mit Natriumcarbonat und Fällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten.

Bei der Oxydation zerfällt demnach das Aethylphenylketon in Benzoësäure und Essigsäure :

Mit dem Phenyläthylketon ist das Benzylmethylketon isomer : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$. Es ist von Radziszewsky *) durch trockene Destillation von Salzen der Alphetoluylsäure mit Acetaten erhalten worden. Bei der Oxydation wird es wahrscheinlich Benzoësäure und Essigsäure liefern :

Die im Vorhergehenden zusammengestellten Thatsachen sind sämtlich in der schon erwähnten russischen Abhandlung vom Jahre 1869 enthalten, und ich habe es für geeignet gehalten, sie ohne irgend wesentliche Aenderungen auch hier mitzutheilen. Einige seit jener Zeit von anderen Chemikern ausgeführte Versuche habe ich bei den einzelnen Ketonen zu erwähnen Gelegenheit gehabt. Von anderen in neuerer Zeit ausgeführten und die Oxydation von Ketonen betreffenden Untersuchungen wüßte ich nur noch die folgenden anzuführen, welche ebenfalls meine früheren Folgerungen bestätigen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 198.

1) Aus der Arbeit von Schorlemmer *) über Octylverbindungen ergibt sich, daß das Aethylamylcarbinol bei der Oxydation zunächst Aethylamylketon liefert, welches dann in Propionsäure und Valeriansäure zerfällt :

2) Später erhielt Giesecke **) bei der Oxydation des Methylnonylketons Essigsäure und Pelargonsäure.

3) Grimm ***) erhielt bei der Oxydation des Methyläthylketons nur Essigsäure, was mit den früher von mir erhaltenen Resultaten übereinstimmt †) :

Ich gehe nun etwas näher auf die Schlüsse ein, welche man aus den bis jetzt bekannten Thatsachen über die Oxydationsproducte der Ketone herleiten kann. Da sich jedoch meine Ansichten über diesen Gegenstand seit der ersten Veröffentlichung der hier ausführlich mitgetheilten Untersuchungen zwar nicht umgestaltet, aber doch wesentlich entwickelt haben, so halte ich es für geeignet, auf einen Wiederabdruck der in der russischen Abhandlung mitgetheilten Verallgemeinerungen Verzicht zu leisten. Ich will statt dessen, und zwar wesentlich um die Richtung anzudeuten, in welcher ich meine Versuche fortzuführen beabsichtige, die Ansichten hier kurz zusammenstellen, die ich mir jetzt über die bei der Oxydation der Ketone zu Tage tretenden Gesetzmäßigkeiten gebildet

*) Diese Annalen **152**, 152.

**) Zeitschrift für Chemie 1870, 428.

***) Diese Annalen **157**, 249.

†) Dasselbst **145**, 283.

habe *). Man wird leicht sehen, daß die früher von mir mitgetheilten Sätze, welche seitdem häufig als „Gesetz der Oxydation der Ketone“ bezeichnet wurden, nur specielle Anwendungen allgemeinerer Regelmäßigkeiten sind.

Wenn man die Ketone, und zunächst nur die Ketone aus der Klasse der Fettkörper, vom Gesichtspunkt der bei ihrer Oxydation entstehenden Producte in Gruppen ordnet, so muß zunächst und vorzugsweise auf die Anzahl der Wasserstoffatome Werth gelegt werden, welche mit denjenigen Kohlenstoffatomen verbunden sind, die mit dem Kohlenstoff des Carbonyls zusammenhängen. Die mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome können 3, oder 2, oder auch nur 1 Wasserstoffatom tragen, sie können endlich wasserstofffrei sein. Man hat also, wenn man nur die eine Seite der Ketone berücksichtigt, die folgenden vier wesentlich verschiedenen Fälle :

- 1) $\text{CH}_3 - \text{CO} -$
- 2) $-\text{CH}_2 - \text{CO} -$
- 3) $\text{>CH} - \text{CO} -$
- 4) $\text{>C} - \text{CO} -$

Die Fälle 1) und 2) enthalten primäre, 3) secundäre, 4) tertiäre Alkoholradicale. In symmetrischen Ketonen (1,1; 2,2;

*) Dabei darf ich wohl darauf hinweisen, daß sich Butlerow auf die ersten Resultate, welche ich im Jahre 1865 bei der Oxydation des Methylamylketons erhalten hatte, bezieht, wenn er in seiner „Einleitung der organischen Chemie“ (1866, 425) sagt: „Wird dieser Fall das allgemeine Gesetz sein, — wird immer die Gruppe CO, wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, bei der Oxydation mit dem einfacheren derselben verbunden bleiben — eine Frage die noch zu entscheiden ist.“ In seinem Lehrbuch der organischen Chemie 1868, 450, nachdem auch meine Resultate über die Oxydation des Methyläthylketons bekannt geworden waren, drückt er sich bestimmter aus; er sagt: „Das allgemeine Gesetz dieser Oxydation scheint das zu sein, daß wenn die Alkoholradicale im Keton verschieden sind, die Gruppe CO beim Oxydiren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden bleibt.“

3, 3; 4, 4;) sind zwei Alkoholradicale gleicher Ordnung enthalten; die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome sind also gleich hydrogenisirt. In den unsymmetrischen Ketonen 1, 2; 1, 3; 1, 4; 2, 3; 2, 4 und 3, 4 sind diese Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, die beiden Alkoholradicale sind nicht gleicher Ordnung.

Bei den unsymmetrischen Ketonen befindet sich das Carbonyl unter ungleichen Bedingungen der Nachbarschaft. Bei den symmetrischen Ketonen sind die Bedingungen der nächsten Nachbarschaft gleich; völlige Gleichheit der Nachbarschaft, also eine Art Gleichgewicht, findet aber nur dann statt, wenn die beiden Alkoholradicale nicht nur von gleicher Ordnung, sondern überdies von gleicher Gröfse und von gleicher innerer Constitution sind.

Bei der Oxydation der Ketone gelten nun die folgenden Regeln :

1) Das Carbonyl und eines der mit ihm verbundenen Kohlenstoffatome sind stets der Oxydation zuerst ausgesetzt. Es erfolgt also Spaltung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen; und da das Carbonyl mit dem anderen Alkoholradical vereinigt bleibt, so entsteht in allen Fällen wenigstens eine fette Säure.

2) Erfolgt die Spaltung zwischen dem Carbonyl und einem primären Alkoholradical, so wird auch aus diesem letzteren durch Oxydation eine fette Säure gebildet, oder wenn es Methyl war, Kohlensäure. Findet die Spaltung neben einem secundären Alkoholradical statt, so geht dieses zunächst in ein Keton über, welches sich dann nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone weiter verändert.

Trifft die erste Oxydation aufser dem Carbonyl ein tertiäres Alkoholradical, so liefert auch dieses, indem sich eines der drei in ihm enthaltenen Alkoholradicale unter Oxydation und Bildung einer fetten Säure (oder bei Methyl-Kohlensäure)

löst, ein Keton, welches seinerseits nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone weiter gespalten wird.

3) Sind die beiden mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisirt, wie dieß bei den Ketonen der Fall ist, welche ich unsymmetrisch genannt habe, so wird stets das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom gleichzeitig mit dem Carbonyl durch Oxydation angegriffen und die Spaltung erfolgt an dieser Stelle.

4) Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Kohlenstoffatome an Wasserstoffgehalt gleich, die beiden Alkoholradicale also von gleicher Ordnung aber dabei nicht von gleicher Größe sind, so wird mit dem Carbonyl derjenige Kohlenstoff oxydirt, der dem größeren Alkoholradical angehört. Das Carbonyl bleibt dann stets mit dem kleineren Alkoholradical vereinigt.

5) Ketone, welche zwei Alkoholradicale von gleicher Ordnung, gleicher Größe, aber ungleicher innerer Constitution enthalten, werden voraussichtlich so zerfallen, daß mit dem Carbonyl sich dasjenige Alkoholradical zuerst oxydirt, bei welchem der weniger hydrogenisirte Kohlenstoff dem Carbonyl am nächsten steht.

6) Sind die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkoholradicale in jeder Hinsicht gleich, so wird das eine für sich oxydirt, während das andere mit dem Carbonyl vereinigt eine fette Säure bildet.

Man wird leicht sehen, daß diese Sätze alle nur denkbaren Fälle umfassen, und daß sie zum großen Theil durch die schon jetzt bekannten Thatfachen bestätigt sind. In einzelnen Fällen fehlt freilich bis jetzt die experimentelle Bestätigung; aber man wird beispielsweise mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten dürfen, daß das Dipseudopropylketon:

bei der Oxydation Isobuttersäure liefern wird neben Dimethylketon resp. dessen Spaltungsproducten.

Man wird ebenso erwarten dürfen, daß ein Keton von der Formel :

bei der Oxydation Valeriansäure neben Dimethylketon liefern wird. Die größte Unsicherheit dürfte noch für den Satz 5 stattfinden. Mir scheint es indess, als ob für ein Keton von der Formel :

die unter Oxydation eintretende Loslösung des zuerst geschriebenen Alkoholradicals zu erwarten wäre.

Bei allen Oxydationen der Ketone kommt es offenbar wesentlich auf die Beständigkeit der einzelnen Alkoholradicale an, namentlich auf den Widerstand, welchen sie oxydirenden Agentien entgegensetzen. Das leichter oxydirbare Alkoholradical wird stets unter Oxydation vom Carbonyl losgelöst.

So erklärt sich auch die scheinbare Ausnahme, welche die *aromatischen Ketone* zeigen und die ich an den Ketonen der Benzoësäure schon nachgewiesen habe. Da das Phenyl oxydirenden Einflüssen gegenüber beständiger ist als selbst das Methyl, so bleibt bei der Oxydation von Ketonen, welche neben Phenyl ein Radical eines Fettalkohols enthalten, das Carbonyl stets mit dem Phenyl vereinigt, während das Fettalkoholradical oxydirt wird.

Ob bei Ketonen, welche neben einem Radical eines Fettalkohols ein aromatisches Alkoholradical, z. B. Benzyl enthalten, also beispielsweise bei gemischten Ketonen der Phenyl-essigsäure, bei welchen zwischen dem Carbonyl und dem Phenyl die Gruppe CH_2 eingeschaltet ist, die Oxydation, wie ich es erwarte, in dieser Gruppe erfolgt, oder in dem Fett-

alkoholradical, müssen die Versuche zeigen, mit denen ich jetzt beschäftigt bin.

Dafs bei der Oxydation derjenigen gemischten Ketone, welche sich von den mit der Phenyllessigsäure isomeren Toluylsäuren herleiten, zunächst das Alkoholradical der Fettgruppe sich unter Oxydation loslösen wird, kann wohl kaum bezweifelt werden. Die dabei entstehenden Toluylsäuren werden dann selbstverständlich bei weiterer Oxydation die entsprechenden Dicarbonsäuren liefern.

Von dem Phenylbenzylketon ist, ähnlich wie bei dem Benzylmethylketon, zunächst die Oxydation der dem Benzyl zugehörigen Gruppe CH_2 , also die Bildung von zwei Moleculen Benzoësäure zu erwarten. Für das Diphenylketon (Benzophenon) lassen alle Betrachtungen die auch thatsächlich beobachtete Beständigkeit gegen Oxydationsmittel wahrscheinlich erscheinen. Das mit dem Phenylbenzylketon isomere Methylbenzophenon :

liefert nach Zincke's *) Versuchen und in Uebereinstimmung mit den hier entwickelten Anschauungen bei geeigneter Oxydation zunächst eine Ketonsäure, die Benzoylbenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H}$, die sich erst dann weiter spaltet.

Von Interesse dürften endlich noch Versuche über die Oxydation von Ketonen sein, welche zwei Carbonyle enthalten. Für die Methylketone der beiden Bernsteinsäuren :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 509; diese Annalen 161, 98.

ist nach den bei einfacheren Ketonen erkannten Gesetzmäßigkeiten eine Spaltung an den in den Formeln mit * bezeichneten Stellen zu erwarten. Das Methylketon der Aethylenbernsteinsäure dürfte also neben Essigsäure Oxalsäure, das der Aethylidenbernsteinsäure dagegen nur Essigsäure liefern. Bei den Methylketonen der aromatischen Dicarbonsäuren dagegen wird wahrscheinlich durch Oxydation die betreffende Dicarbonsäure (Phtalsäure, Terephtalsäure oder Isophtalsäure) regenerirt und gleichzeitig Kohlensäure gebildet werden.

In einer demnächst zu veröffentlichenden Mittheilung, für welche die Versuche nahezu beendigt sind, werde ich zeigen, daß die bei der Oxydation der Ketone erkannten Gesetzmäßigkeiten verwerthet werden können, um die Constitution gewisser Säuren aus der Gruppe der fetten Säuren, namentlich der Valeriansäure, aufzuklären.

Bonn. Januar 1872.