

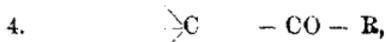
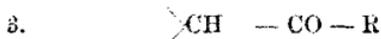
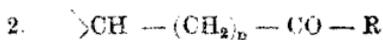
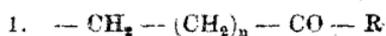
Die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole;

von *A. Popoff*.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn).

(Eingelaufen den 14. Februar 1872.)

Meine Untersuchungen über die Oxydation der Ketone und die Resultate, zu welchen Kolbe, Wurtz, Erlenmeyer, Wanklyn, Butlerow 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 Alkoholradicale (R der folgenden allgemeinen Formeln) Phenyl oder Methyl, oder in manchen Fällen auch Aethyl ist :



so bleibt bei der Oxydation das Carbonyl stets mit diesem Alkoholradical verbunden, während das andere Alkoholradical oxydirt wird. Ist dieses andere das Radical eines normalen Alkohols, so entsteht bei der Oxydation eine fette Säure; aus einem Isoalkoholradical wird eine Isosäure gebildet; ein secun-

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

däres Alkoholradical erzeugt ein Aceton; ein tertiäres erleidet Spaltung.

Die Ketone können nun aus den Säuren dargestellt werden, entweder durch Destillation eines geeignet gewählten Salzgemenges, oder dadurch, dafs man das Säurechlorid mit der Zinkverbindung eines Alkoholradicals behandelt. Dabei liefert die Säure das für das Keton nöthige Carbonyl. Wird dieses Keton dann der Oxydation unterworfen, so bleibt das Carbonyl mit dem Alkoholradical R vereinigt und das aus der Säure herrührende Alkoholradical wird nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone (resp. der Alkoholradicale) oxydirt. Die Darstellung und die Oxydation eines geeigneten Ketons giebt also ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxydirten Kohlenstoff abzuspalten und dann das mit ihm vereinigt gewesene Alkoholradical so zu oxydiren, dafs aus den entstehenden Producten seine Constitution erschlossen werden kann. So kann also durch die Oxydation eines Ketons die Constitution der Säure ermittelt werden, aus welcher es dargestellt worden ist; und da die Säuren durch Oxydation von Alkoholen gebildet werden können, so läfst sich in dieser Weise auch die Constitution der Alkohole feststellen.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode durch den Versuch zu prüfen, habe ich zunächst das Phenylketon der aus Gährungsamylalkohol dargestellten Valeriansäure in Arbeit genommen. Der verwendete Amylalkohol kochte bei 130 bis 131^o,5; er zeigte in einer 25 CM. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = -2^{\circ},4$. Die daraus dargestellte Valeriansäure ging zum gröfsten Theil bei 174 bis 176^o über; dieser Theil zeigte in einer 25 CM. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = +4^{\circ},4$. Man sieht daraus, dafs die Versuche, über welche ich berichten will, mit einer Valeriansäure ausgeführt wurden, die zum gröfsten Theil aus der inactiven, zum geringeren Theil aus der activen Modification bestand. Auf die Reindar-

stellung der einen oder der anderen Modification der Valeriansäure habe ich bei diesen ersten Versuchen Verzicht leisten zu können geglaubt.

Zur Darstellung des Phenylketons habe ich das Kalksalz dieser Valeriansäure mit der äquivalenten Menge von benzoësaurem Kalk innig gemengt und in kleinen Mengen der Destillation unterworfen. Bei der Rectification des Productes ging der größte Theil bei 224 bis 228°, eine geringe Menge bei 228 bis 233° über. Der bei der weiteren Rectification bei 225 bis 226° überdestillirende Antheil gab bei der Analyse die folgenden Zahlen, welche sehr nahe mit der Zusammensetzung des Butylphenylketons übereinstimmen :

1. 0,1663 Grm. (Sdpt. 225 bis 226°) gaben 0,4978 Kohlensäure und 0,1254 Wasser.

Bei der Analyse eines bei 231°,5 bis 232° überdestillirten Antheils wurden folgende Zahlen erhalten :

2. 0,1635 Grm. (Sdpt. 231°,5 bis 232°) gaben 0,5091 Kohlensäure und 0,1173 Wasser.

Dies entspricht in Procenten :

	1.	2.
C	81,64	84,92
H	8,37	7,97.

Die Theorie verlangt für :

	Butylphenylketon $C_4H_9 \cdot CO \cdot C_6H_5$	Benzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$
C	41,48	85,71
H	8,64	5,49.

Ich glaube daraus schliesen zu dürfen, dafs der höher siedende Antheil des Productes eine unreine, wahrscheinlich Benzophenon enthaltende Substanz ist, während das bei 225 bis 226° Ueberdestillirte das gesuchte Butylphenylketon darstellt.

Ich will dabei bemerken, dafs sich für das Isobutylphenylketon der Siedepunkt mit einiger Wahrscheinlichkeit zu 225°,5 berechnet. Man hat nämlich :

Methylphenylketon : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$. Sdpt. = 199°

Aethylphenylketon : $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$. Sdpt. = 210° ;

also die Differenz = 11° . Daraus leitet sich ab :

Normalpropylphenylketon : $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$. Sdpt. = 221°

Normalbutylphenylketon : $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$. Sdpt. = 232° .

Für alle Verbindungen, welche andere als normale Radicale enthalten, liegen nun weiter die Siedepunkte gewöhnlich niedriger. So ist z. B. bei den fetten Ketonen mit normalen Radicalen die Differenz für CH_2 annähernd 20° ; bei Ketonen mit Pseudoradicalen ist sie etwa gleich 10° . Nimmt man an, auch bei aromatischen Ketonen sei die Differenz für Pseudoradicalen etwa halb so groß als für normale Radicale, so müßte das Isobutylphenylketon bei etwa $225^\circ,5$ sieden.

In Betreff der Eigenschaften des bei 225 bis 226° siedenden Körpers, welcher nach der oben mitgetheilten Analyse die Zusammensetzung des Butylphenylketons zeigt, will ich Folgendes angeben. Die Substanz ist eine gelbliche Flüssigkeit, von aromatischem an das Aethylphenylketon erinnernden Geruch. Sie wird selbst in starker Kälte nicht fest, sondern nimmt nur die Consistenz von Glycerin an. Ihr spec. Gew. ist bei $17^\circ,5 = 0,993$. Sie reducirt beim Erhitzen Silber aus der ammoniakalischen Lösung des Nitrats. Mit Mononatriumsulfit und Monammoniumsulfit konnten keine krystallinischen Verbindungen erhalten werden; das Butylphenylketon scheint in dieser Hinsicht dem Methyl- und dem Aethylphenylketon ähnlich zu sein. Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich zu kleinen Krystallen, die sich in Aether leicht lösen, aber bis jetzt nicht näher untersucht worden sind.

Mit dem bei 225 bis 226° siedenden Product wurden folgende Oxydationsversuche ausgeführt. Bei einem ersten Versuch wurden 6,1 Grm. des Ketons mit 30 Grm. Kaliumbichromat, 20 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser einige Zeit am Rückflusskühler im Sandbad erhitzt und vor beendigter

Oxydation mit Wasserdampf abdestillirt. Etwa ein Dritteltheil des Ketons war unverändert geblieben und wurde mit demselben Oxydationsgemisch weiter behandelt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab; sie wurden abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit dem vorher erhaltenen vereinigt.

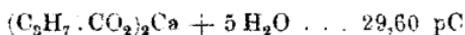
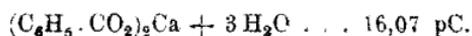
Kohlensäure trat bei der Oxydation nur in geringer Menge auf. Die erwähnten Krystalle konnten leicht als Benzoësäure erkannt werden. Sie wurden zur Reinigung von anhängendem Chromoxyd in Soda gelöst, aus der eingeengten Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt und sublimirt. Die sublimirten Krystalle schmolzen bei $121^{\circ},5$; sie lieferten ein in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes Kalksalz.

Die überdestillirte Säure wurde mittelst Calciumcarbonat in das Kalksalz umgewandelt; dieses wurde durch schrittweises Eindampfen und Abkühlenlassen fractionirt auskrystallisirt. Die ersten Krystalle zeigten ganz das Aussehen des benzoësauren Kalkes; sie gaben mit Salzsäure Benzoësäure und lieferten bei doppelter Zersetzung mit Silbernitrat ein Silbersalz, in welchem 47,22 pC. Silber gefunden wurden.

0,5323 Grm. gaben 0,2514 Silber; benzoësaures Silber verlangt 47,16 pC.

Das in zweiter Linie auskrystallisirte Kalksalz bestand noch wesentlich aus benzoësaurem Kalk; bei seiner Zersetzung mit Salzsäure trat indessen ein Geruch auf, der an Essigsäure und Buttersäure erinnerte. Die dritte Krystallisation zeigte neben Krystallen von Calciumbenzoat feine durchsichtige Nadeln.

Sie gab bei einer Wasserbestimmung 17,84 pC. Krystallwasser (0,1220 Grm. verloren 0,0218). Die Kalksäure der Benzoësäure und Isobuttersäure enthalten :



Eine weitere vierte Krystallisation bestand fast ausschließlich aus den feinen, durchsichtigen, leicht verwitterbaren Nadeln.

0,1634 Grm. dieser Krystalle verloren bei 100° 0,0388 Wasser, entsprechend 23,74 pC.

Die concentrirte Lösung dieses Kalksalzes blieb beim Erhitzen völlig klar, während eine Lösung des Kalksalzes der Normalbuttersäure bekanntlich beim Erwärmen glänzende Blättchen abscheidet. Der normalbuttersaure Kalk enthält außerdem nur 1 Mol. Krystallwasser. Ein Theil dieses Kalksalzes wurde in das Silbersalz umgewandelt. Dieses krystallisirte aus der heißen Lösung in dünnen, rechtwinkeligen, glänzenden Blättchen; eine Form, die für das isobuttersaure Silber charakteristisch ist *) und die sich wesentlich von den hüschelförmig oder blumenkohlartig vereinigten kurzen säulenartigen Blättchen des normalbuttersauren Silbers **) unterscheidet.

0,0770 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,0429 Ag; dies entspricht 55,71 pC., während die Formel $C_4H_7AgO_2$ 55,38 pC. Silber verlangt.

Die jetzt noch übrig bleibende Kalksalzmutterlauge gab nur noch wenige Nadeln, sie wurde daher auf Silbersalz verarbeitet.

Von den beiden Silberniederschlägen gab der erste 60,48 pC. Silber (0,2452 Grm. gaben 0,1483); aus dem zweiten wurden 60,75 pC. Silber erhalten (0,2064 Grm. gaben 0,1254 Silber).

Schon diese Resultate müssen zu der Ansicht führen, dass bei der Oxydation des angewandten Ketons neben Benzoösäure Isobuttersäure und Essigsäure gebildet werden. Die folgenden Versuche stellen diese Resultate außer Zweifel.

Zu einem zweiten Oxydationsversuch wurden 7 Grm. des Ketons verwendet. Auf Benzoösäure wurde jetzt nicht mehr besonders geprüft und es wurde ein Verfahren eingeschlagen, von welchem ein möglichst sicherer Nachweis und resp. eine

*) Markownikoff, diese Annalen **138**, 370.

) Linnemann, diese Annalen **160, 195.

Trennung der Isobuttersäure und der Essigsäure erwartet werden durfte. Liebig's Methode des fractionirten Neutralisirens und Destillirens schien dazu geeignet. Zum Neutralisiren wurde Kalkwasser verwandt. Alle Kalksalze, welche bei Zusatz von Salzsäure viel Benzoësäure ausschieden, wurden nicht weiter verarbeitet. Aus einem späteren, in Wasser sehr löslichen Kalksalz wurde ein Silbersalz dargestellt.

0,2245 Grm. dieses Salzes gaben 0,1416 Silber.

Dies entspricht 63,07 pC. Der Silbergehalt nähert sich also beträchtlich dem des essigsäuren Silbers, welches 62,67 pC. Silber enthält.

Das jetzt folgende Kalksalz erstarrte beim Erkalten der heißen concentrirten Lösung zu einem Brei feiner durchsichtiger Nadeln; aus einer verdünnteren Lösung wurden beim Abkühlen prismatische, durchsichtige, sehr leicht verwitterbare Nadeln erhalten.

Ein aus diesem Kalksalz dargestelltes Silbersalz gab 56,73 pC. Silber (0,1558 Grm. gaben 0,0884 Silber).

Das nächst folgende Kalksalz sah dem vorigen sehr ähnlich. Das daraus bereitete Silbersalz krystallisirte aus der heißen Lösung in dünnen rechtwinkligen Blättchen. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,3134 Grm. im Schiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,2822 Kohlensäure, 0,0931 Wasser und 0,1741 Silber.

	Theorie	Versuch
C ₄	24,61	24,55
H ₇	3,58	3,29
Ag	55,38	55,55
O ₂	—	—

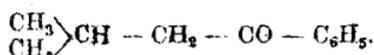
Da der Krystallwassergehalt des isobuttersäuren Kalks für besonders charakteristisch gehalten werden muß, so habe ich aus allen Silbersalzen, die das Ansehen und annähernd die Zusammensetzung des buttersäuren Silbers besaßen, durch Zersetzung mit Salzsäure und Destillation die Säure wieder abgeschieden und diese mittelst Calciumcarbonat in das Kalk-

salz umgewandelt. Ich erhielt bei langsamem Abkühlen durchsichtige, prismatische, nadelartige Krystalle, die rasch zwischen Fließpapier getrocknet wurden.

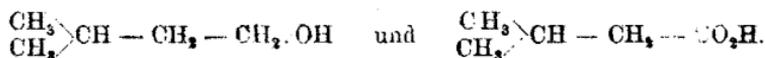
0,4203 Grm. verloren beim Trocknen im Wasserbade 0,1231 Wasser. Es entspricht dies 29,28 pC., während der isobuttersaure Kalk $(C_3H_7 \cdot CO_2)_2Ca + 5H_2O$ 29,60 pC. Wasser enthält*). 0,3996 Grm. eines aus diesem Kalksalz dargestellten Silbersalzes gaben 0,2214 Silber, entsprechend 55,40 pC.; die Theorie erfordert für $C_4H_7AgO_2$ 55,38 pC.

Aus diesen Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, daß bei der Oxydation des verarbeiteten Ketons neben Benzoësäure Isobuttersäure und etwas Essigsäure gebildet worden war.

Diese Resultate führen nun zu folgenden Schlüssen. Die Bildung der Benzoësäure beweist, daß auch das Butylphenylketon so oxydirt wird, daß das Carbonyl mit dem Phenyl vereinigt bleibt. Aus der Bildung der Isobuttersäure folgt dann weiter, daß das angewandte Keton Isobutyl enthielt:

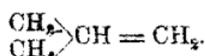


Dadurch ist aber auch bewiesen, daß in der Valeriansäure und in dem Amylalkohol, die zu seiner Darstellung gedient hatten, Isobutyl enthalten war. Wenn man nun weiter berücksichtigt, daß die verarbeitete Valeriansäure zum bei weitem größten Theil aus der inactiven Modification bestand, so wird man zu dem Schluß geführt, daß die inactive Valeriansäure und der inactive Amylalkohol Isobutyl enthalten. Dieses Resultat ist nun freilich nicht vollständig neu, insofern schon aus früheren Versuchen die Ansicht hergeleitet worden ist, der Gährungsamylalkohol und die daraus entstehende Valeriansäure seien:

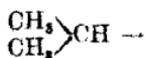


*) Markownikoff, diese Annalen 188, 370.

So hat Erleymeyer *) gefunden, dafs die aus Isobutyrcyanid entstehende Valeriansäure identisch ist mit der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol. Frankland und Duppa **) fanden, dafs die Isopropylessigsäure in allen Eigenschaften, ausgenommen die Wirkung auf das polarisirte Licht, mit der Säure aus Gährungsamylalkohol übereinstimmt. Butlerow ***) erhielt durch Electrolyse der aus gewöhnlichem Amylalkohol dargestellten Valeriansäure Isobutylen :



Endlich hat Wurtz aus Amylalkohol Amylen dargestellt. Bei Bildung derartiger Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} lösen sich aber offenbar die in Form von Wasser austretenden Bestandtheile H und OH von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen los und das Amylen ist also $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH} = \text{CH}_2$. Wird dieses Amylen mit Jodwasserstoff in Verbindung gebracht, so tritt das Jod an das weniger hydrogenisirte der zwei dichter gebundenen Kohlenstoffatome, und aus dem so erzeugten Jodid $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CHJ} - \text{CH}_3$ kann dann das mit dem Amylalkohol $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$ isomere Amylenhydrat $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ dargestellt werden. Das Amylen aber und auch das Amylenhydrat liefern bei der Oxydation neben Essigsäure und Kohlensäure gewöhnliches Aceton (Dimethylketon). Diefs beweist, dafs in beiden, also auch in dem ursprünglich angewandten Amylalkohol, Isopropyl



enthalten ist; denn nur aus Isopropyl kann in diesem Fall Dimethylketon gebildet werden.

Die von mir ausgeführten Versuche fügen den seitherigen Beweismitteln ein weiteres hinzu und sie zeigen jedenfalls die

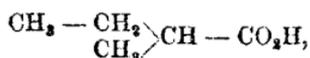
*) Zeitschr. f. Chemie 1867, 117; diese Ann. Suppl.-Bd 5, 338.

**) Diese Annalen 145, 78.

***) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 3, 95.

Anwendbarkeit der Methode der Oxydation der Ketone zur Ermittlung der Constitution der Säuren und der Alkohole.

Ob die Essigsäure, deren Bildung ich beobachtet habe, ihre Entstehung einer secundären und unregelmäßig verlaufenden Oxydation desselben Ketons verdankt; ob sie aus Verunreinigungen entstand, welche veranlaßt durch die Darstellung dem Keton beigemischt waren; oder ob sie das normale Oxydationsproduct desjenigen Ketons ist, welches aus activer Valeriansäure (die in der verarbeiteten Säure in zurücktretender Menge enthalten war) gebildet wird, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden. Sollte die active Valeriansäure Methyläthyllessigsäure sein,



so würde sich das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation des aus ihr entstehenden Phenylketons leicht erklären.

Um diese Fragen endgültig zu entscheiden will ich **jetzt** inactive Valeriansäure in völlig reinem Zustande, und andererseits möglichst active Valeriansäure darstellen. Ich werde aus beiden Säuren statt der Phenylketone die Aethylketone bereiten, bei deren Oxydation ebenfalls aus dem zugefügten Alkoholradical keine Essigsäure entstehen kann, deren Bildung die Interpretation der Resultate stören würde. Ich will endlich zur Darstellung der Ketone den synthetischen Weg einschlagen, um mit größerer Sicherheit völlig reine Präparate gewinnen zu können.