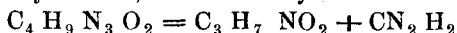


bade ein wenig concentrirt, schied die Flüssigkeit beim Erkalten eine reichliche Menge kleiner prismatischer Krystalle aus, welche einigemal aus Wasser umkrystallisirt, bei der Analyse eine der Formel:



entsprechende Zusammensetzung zeigten (berechnet: 36.64 C; 6.78 H; 32.06 N; gefunden: 36.59 C; 7.11 H; 32.46 N; die Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, die Verbrennung mit Natronkalk ergab etwa 4 pCt. zu wenig, ähnlich wie nach Kreussler's Beobachtung beim Leucin).

Die so erhaltene Substanz, welche ich Isokreatin nennen will, unterscheidet sich von Kreatin dadurch, dass sie ohne Krystallwasser krystallisirt. Die wässrige Lösung bleibt, wenn sie völlig frei von Alanin ist, beim Kochen mit Kupferoxyd farblos. Im kalten Wasser scheint das Isokreatin erheblich löslicher zu sein als Kreatin.

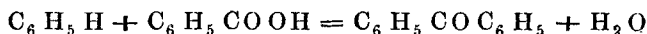
Leider fehlte es mir an Material, um weitere Eigenschaften des Isokreatins festzustellen, und ich habe diese Lücke auch bisher nicht ausfüllen können, da neuerdings angestellte Versuche, die Substanz mit geringerem Zeitaufwand durch Erhitzen der vermischten wässrigen Lösungen von Alanin und Cyanamid auf 130—150° zu erhalten, mir immer nur Gemische von 22 bis 28 pCt. N-Gehalt (Alanin enthält 15.75 pCt. N) geliefert haben, aus welchen die Reindarstellung des Isokreatins noch nicht hat glücken wollen.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, den 20. April 1873.

158. M. Kollarits und V. Merz: Ketone aus aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen.

Eingegangen am 23. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wir haben vor bald einem Jahre (diese Ber. V. 447) unter Bezugnahme auf schon bekannte Reactionsverhältnisse die Vermuthung ausgesprochen, dass der Wasserstoff, welcher in organischen Verbindungen direct am Kohlenstoff steht, in vielen Fällen zu ersetzen sein dürfte — ähnlich, wie der alkoholische und der Säurewasserstoff. Der zunächst vorgenommene Versuch, aus Säuren und Kohlenwasserstoffen Ketone darzustellen, ergab für Benzol und Benzoesäure, als sie mit Phosphorsäure erhitzt wurden, das Entstehen von Diphenylketon, so dass sich hier ein Kohlenwasserstoff in der That wie ein Alkohol verhält.



Neuere Untersuchungen haben dargethan, dass analog wie das Diphenylketon auch andere Ketone erhalten werden können. Vor dem Eingehen auf diese Körper dürfte es indessen zweckmässig sein,

einiger Versuche über die Entstehungsweise des Diphenylketons zu gedenken.

Offenbar liegen in dieser Beziehung verschiedene Möglichkeiten vor. Einerseits lässt sich annehmen, dass Benzoesäure und Benzol bei hoher Temperatur ohne weiteres reagiren, so dass die Reaction durch zugesetztes Phosphorsäureanhydrid, wegen dessen Verwandtschaft zu Wasser, blos vollständiger gemacht würde. Gegen diese Auffassung spricht indessen der Versuch; Benzoesäure und Benzol blieben bei mehrstündigem Erhitzen sogar auf 300° unverändert. Auch an das Auftreten von Diphenylketon blos in Spuren, wegen allfälliger Regressivbildungen durch das mitentstandene Wasser ist nicht zu denken, da Diphenylketon und Wasser wenigstens bei 250° noch gar keine Wechselwirkung zeigten.

Eine andere mögliche Bildungsweise des Diphenylketons wäre die, dass durch das Phosphorsäureanhydrid zuerst Benzoesäureanhydrid entsteht, und dieses dann mit dem Benzol Keton und Wasser liefert. In einem solchem Falle müsste das Diphenylketon auch in Abwesenheit von Phosphorsäureanhydrid direct aus Benzoesäureanhydrid und Benzol zu erhalten sein. — Es wurden Benzoesäureanhydrid und Benzol auf 200, 250 und schliesslich auf 300° erhitzt — doch ohne Erfolg. Bei der letzten Temperatur war der Röhreninhalt dunkel geworden, er lieferte einen zunächst öligen Verdampfungsrückstand, welcher indessen von Natronlauge bis auf wenige geruchlose Flocken gelöst wurde, also so gut wie nur Benzoesäureanhydrid und kein Diphenylketon enthielt.

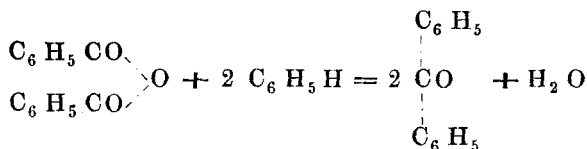
Toluol ist im Allgemeinen reactionsfähiger wie das Benzol, weshalb der eben geschilderte Versuch mit Toluol wiederholt werde, doch blieb das Resultat ein negatives.

Versetzt man die Mischung von Benzoesäureanhydrid und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid und erhitzt auf 200°, so entsteht, wie vorauszusehen war, sehr reichlich Diphenylketon. Es wurde durch Ausziehen mit Ligoïn, Ausschütteln mit Natronlauge u. s. w. ganz ebenso isolirt wie früher das Diphenylketon aus Benzoesäure und Benzol. Die Identität des hier erhaltenen Körpers mit dem gewöhnlichen Diphenylketon ergab sich aus dem Schmelzpunkt zu 49° und überhaupt allen Eigenschaften ¹⁾. Eine Elementaranalyse lieferte:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.67	85.71
Wasserstoff	5.56	5.49

¹⁾ Beiläufige Erwähnung verdient, dass gewöhnlich ein Theil des Diphenylketons, ob reine Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid genommen wurde, hartnäckig ölig blieb und erst nach langer Zeit erstarrte. Wahrscheinlich entsteht zunächst ausser dem gewöhnlichen Diphenylketon auch die von Zinke beobachtete wenig stabile Modification. Diese Ber. IV, 576.

Benzoessäureanhydrid reagirt also, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, ebenso mit Benzol wie die Benzoessäure.



Die geschilderten Versuche zeigen, dass Benzoessäure oder Benzoessäureanhydrid und Benzol nicht ohne Weiteres reactionsfähig sind; wird Phosphorsäureanhydrid hinzugezogen, so inducirt dieses, wenn man erhitzt, eine Verbrennung von Benzolwasserstoff durch die organischen Oxyde, dabei entsteht Wasser resp. eine Phosphorsäure; andererseits treten die Reste von Benzoessäure oder Benzoessäureanhydrid und Benzol zu Diphenylketon an einander. Die Ketonsynthese ist das Bedingte der Phosphorsäurebildung.

Es schien von vorne herein wahrscheinlich, dass die Metamorphose des Phosphorsäureanhydrids bei der Ketonbildung mit der Bildung von Metaphosphorsäure aufhören würde. Dem ist indessen nicht so. Eine Mischung von Benzoessäure, Benzol und in Sand zertheilter Metaphosphorsäure lieferte, obwohl die Vertheilung der Säure zu wünschen liess, erkleckliche Mengen von Diphenylketon (Schmelzp. 49°). Aus 10 Grm. Benzoessäure wurden, bei überschüssigem Benzol, überschüssiger Metaphosphorsäure und 18stündigem Erhitzen auf 200°, zwischen 3 -- 4 Grm. Keton erhalten. Es muss also Pyrophosphorsäure entstanden sein. Aber auch die Pyrosäure wirkt noch condensirend auf eine Benzoessäure-Benzolmischung ein, indessen war die Menge des hier gebildeten Ketons eine nur geringe.

Borsäureanhydrid und ebenso absorbirte trockne Salzsäure veranlassen keine Wechselwirkung von Benzoessäure und Benzol — auch nicht bei 250°. Ob eine solche durch concentrirte Schwefelsäure, entwässerten Kupfervitriol, Chlorzink u. d. erzielt werden kann, ist noch zu erproben.

Tolylphenylketon.

Benzoessäure wirkt auf Toluol, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, analog aber noch leichter ein wie auf Benzol. Man muss übrigens auch hier 8—10 Stunden lang auf etwa 180—200° erhitzen; unterhalb 170° geht die Reaction nur langsam und träge, also unvollständig vor sich. Die Reaktionsmasse bildete ein dunkles Oel mit bodensätziger Phosphorsäure und kohligen Partien; sie wurde unter Anwendung von Ligroin, Natronlauge u. s. w. im Ganzen so verarbeitet, wie früher beim Diphenylketon angegeben worden ist. Erwähnung verdient, dass die Reaktionsmasse immer mehr oder weniger unveränderte Benzoessäure enthält; diese geräth zum Theil in

die Ligoïn-Lösung und lässt sich durch Ausschütteln mit alkalischer Lauge nur schwierig genug entfernen; es ist daher vortheilhafter, die Ligoïn-Lösung zu verdunsten, den öligen Rückstand in wenig weingeistiger Kalilauge zu lösen und durch viel Wasser nun frei von Säure wieder abzuscheiden. Wird der ölige Rückstand destillirt, so verflüchtigt sich zunächst das noch zurückgehaltene Toluol, bei 305 bis 315° folgt ein lichtgelbes, angenehm riechendes Oel, schliesslich hinterbleibt etwas von einer sehr hoch siedenden und endlich verkohlenden Substanz. Das Oel entsteht in reichlicher Menge. 100 Grm. Benzoessäure, 150 Grm. Toluol und ebensoviel Phosphorsäureanhydrid lieferten bei 12stündigem Erhitzen auf circa 180° über 100 Grm. von diesem Oel.

Die Zusammensetzung des undestillirten Oels entsprach derjenigen des Tolyphenylketons, $C_{14}H_{12}O$ oder $C_7H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.41	85.71
Wasserstoff	6.17	6.12

Es war *a priori* wahrscheinlich, dass der hier erwähnte Körper identisch sein möchte mit dem von Zincke durch eine partielle Oxydation von Benzyltoluol dargestellten Keton. (Diese Ber. IV. 514; Ann. d. Pharm. 161. 108). In der That lieferte die Oxydation unseres Ketons mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Säure, welche mit der Zincke'schen Benzoylbenzoessäure aus Benzoyltoluol (Ber. IV. 510; Ann. Chem. d. Pharm. 161. 98) durchaus übereinstimmte. Sie musste in derselben charakteristischen Weise isolirt werden, schmolz wie diese bei 194°, zeigte übereinstimmende Löslichkeitsverhältnisse, krystallisirte aus heissem Alkohol ebenfalls in atlasglänzenden Blättchen, aus verdünnter Essigsäure in langen feinen Nadeln und sublimirte endlich in Blättchen vom Habitus der Benzoessäure. Die Verbrennung der Säure ergab die Zusammensetzung der Benzoylbenzoessäure, $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	73.98 74.34	74.33
Wasserstoff	4.44 4.41	4.42

Hiernach ist diese Säure identisch mit der Benzoylbenzoessäure von Zincke.

Zincke spricht von seinem Keton nur als von einer öligen Substanz. Auch unser Keton blieb für gewöhnlich in der ersten Zeit flüssig — selbst wenn es in Eis gestellt wurde, fing aber nach einigen Monaten, nun bei der Lufttemperatur, zu krystallisiren an. In einem Fall begann die Krystallisation von selbst schon wenige Stunden nach der Darstellung des Ketons. Durch einen Krystall lässt sich das Krystallisiren leicht einleiten. Es entstehen lange, schwert-

ähnlich zugespitzte Blätter, welche meistens rasch um sich greifen und die Flüssigkeit nach einiger Zeit, wenigstens scheinbar, fast ganz aufgesogen haben. Zwischen den Krystallen ist indessen immer noch viel Flüssigkeit enthalten. Um die Krystalle zu sondern, wurden sie unter Anwendung eines Aspirators abgezogen, dann der Schnellwäsche durch eiskalte Ligoïne unterworfen und so ohne vielen Verlust isolirt. Wir haben diese Krystalle in Aether-Ligroïn gelöst und daraus anschliessen gelassen; es entstanden prachtvolle Gruppen von zolllangen, farblosen, dicken, cölestinähnlichen Prismen. Fast noch schönere Formen lieferte eine Aether-Weingeistlösung. Eine Verbrennung ergab zum Tolyphenylketon stimmende Werthe.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.18	85.71
Wasserstoff	5.95	6.12

Das feste Tolyphenylketon löst sich nur wenig in kaltem Ligroïn, mässig in kaltem Weingeist, leicht in Aether und Benzol. Es krystallisirt aus warm gesättigten Lösungen in langen feinen Prismen, aus Lösungen, welche langsam abdunsten, in dicken Prismen bis tafelförmigen Krystallen. Nicht selten entstehen übersättigte Lösungen, welche durch einen Krystallfitter massenhaft krystallisiren. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt zwischen $56\frac{1}{2}$ bis 57° ; es bleibt nicht selten lange flüssig und erstarrt schliesslich strahlig-krystallinisch.

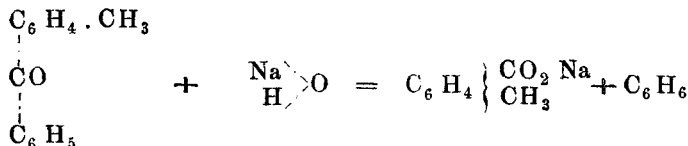
Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, liefert das feste Tolyphenylketon dieselbe Benzoylbenzoesäure wie das ursprüngliche Oel. Die Säure schmolz bei 194° , auch stimmten die übrigen Eigenschaften in jeder Einzelheit völlig überein.

Wird das feste Tolyphenylketon mit Natronkalk innig gemischt und in einem Destillationsgefäss mehrstündig auf $250\text{--}270^{\circ}$ erhitzt, so geht ein Liquidum über, welches zwischen $85\text{--}90^{\circ}$ versiedete, also wohl hauptsächlich Benzol war. Wir haben das vermuthliche Benzol nitrit (Siedepunkt $205\text{--}210^{\circ}$) und dann amidirt; die Amidoverbindung zeigte alle charakteristischen Reactionen des Anilins, wodurch ihre Identität mit Anilin und das Präexistiren von Benzol ausser Zweifel steht.

Da Benzol vorlag, musste der Rückstand im Destillationsgefäss eine Toluylsäure enthalten. Wir haben ihn mit Wasser erschöpft, den Auszug stark eingeeengt, dann mit Salzsäure übersättigt; hierbei entstand ein beträchtlicher weisser Niederschlag. Der Niederschlag löste sich in kochendem Wasser, krystallisirte jedoch beim Erkalten in feinen wolligen Nadeln heraus; diese schmolzen bei 173° . Offenbar lag Paratoluylsäure vor. Um die Säure ganz rein zu bekommen, haben wir sie, wie üblich, mit Wasserdämpfen destillirt, schliesslich für sich sublimirt; sie schmolz nun wie normal bei 176° .

Ein mit dieser Säure dargestelltes und scharf getrocknetes Baryumsalz enthielt 33.48 Proc. Baryum, berechnet 33.66 Proc.

Das feste Tolyphenylketon ist also Paratolyphenylketon. Seiner Zersetzung durch Natronkalk entspricht die Gleichung:



Eine vollständige Zersetzung des p Ketons ist übrigens bei 250° kaum zu erreichen, am besten erhitzt man unter Verschluss auf 300 bei 350°.

Das vom festen Tolyphenylketon getrennte Oel lieferte bei der Zersetzung mit Natronkalk ebenfalls viel p Toluylsäure (Schmelzpunkt 176°); die daneben vermuthete Orthotoluylsäure konnte wenigstens bis jetzt nicht mit Sicherheit constatirt werden. Indessen sind zum sichern Entscheid noch weitere Versuche nöthig.

α und β Naphtylphenylketon.

Diese Ketone entstehen u. a. beim Erhitzen von Benzoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid. Die Wechselwirkung erfolgt übrigens nicht grade leicht; man muss anhaltend, wenigstens 10 bis 12 Stunden lang, auf 200—220° erhitzen. Es entsteht eine dunkle ölige bis zähe Reactionsmasse, welche, da Ligroin nicht lösend genug wirkt, mit Benzol extrahirt wurde; im Uebrigen war das Verfahren wie bei der Darstellung der schon besprochenen Ketone. Nach Verflüchtigung des überschüssigen Naphtalins destillirte, weit oberhalb 300°, ein röthlichgelbes dickes Oel (auf 20 Grm. Benzoesäure 13 Gr. Oel) über, schliesslich hinterblieben kohlige Rückstände. Das Oel wurde rectificirt und zeigte nun die Zusammensetzung eines Naphtylphenylketons, $\text{C}_{17} \text{ H}_{12} \text{ O}$ oder $\text{C}_{10} \text{ H}_7 \text{ CO C}_6 \text{ H}_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.41	87.93
Wasserstoff	5.28	5.17

Nach einiger Zeit entstanden im Oel feine Nadeln, welche sich allmählig vermehrten und schliesslich einen dicken Brei veranlassten. Um die Nadeln von den anhängenden Schmierem zu befreien, wurde mit Weingeist zerrührt, wobei die öligen Partien langsam, rasch auf Zusatz von etwas Aether in Lösung gingen. Die mit Weingeist abgewaschene, dann in Aether-Weingeist gelöste Substanz krystallisirte beim Abdunsten der Lösung in mässig langen spiessigen und noch etwas gelblichen Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren

entfärbt wurden und nun bei constant 82° schmolzen. Ihre Zusammensetzung entsprach derjenigen eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.33
Wasserstoff	5.10

Wird der Weingeist, welcher zur Befreiung des nadligen Ketons von öligen Theilen gedient hat, verdunstet, so hinterbleibt abermals ein dickes Oel, welches im Laufe der Zeit wieder etliche Nadeln secernirte, dann aber nach einigen Monaten rasch erstarrte. Die erstarrte Substanz wurde mit etwas Weingeist zerrieben, wobei sich gelber Farbstoff löste und ein fast weisses Pulver zurückblieb. Wir haben dieses Pulver aus Aether-Weingeist anschliessen lassen; dabei entstand eine cohärente, noch gelbliche Krystallisation von gewöhnlich kurzen Prismen, welche mit zum Theil sehr entwickelten Domen- und Pyramidenflächen combinirt waren; die Mutterlauge lieferte ausser den kurzen Prismen auch Nadeln — offenbar des schon erwähnten Ketons. Als die zuerst erhaltene kurz prismatische Krystallisation umkrystallisirt wurde, wurden bemerkenswerther Weise auch hier feine Nadeln sichtbar. Eine völlige Scheidung der verschiedenen Krystalle ist durch blosses Umkrystallisiren nicht leicht zu erreichen; am besten dient ein Sieb, welches die Nadeln durchlässt, die mehr isometrischen Formen zurückhält. Sind die beiden Substanzen so weit getrennt, so lassen sie sich durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Die Nadeln schmolzen bei 82° (waren also die zuvor erwähnte Verbindung), die andere Substanz bei 75.5° . Ihre Zusammensetzung correspondirte derjenigen eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.53
Wasserstoff	1.21

Hiernach entspringen der Wechselwirkung von Naphtalin und Benzoessäure 2 isomere Ketone.

Nach Analogien war wahrscheinlich, dass der höher schmelzende Keton β Naphtylphenylketon, das andere die α Verbindung sein möchte. Um in's Klare zu kommen, haben wir die Ketone unter Anwendung von Benzol und den isomeren Naphtoösauren darzustellen gesucht.

Es wurde zunächst eine Mischung von α Naphtoösaure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid während 12 Stunden auf circa 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ziemlich viel Kohlendioxyd. Die wie sonst verarbeitete Reaktionsmasse lieferte bei der Destillation zunächst Naphtalin (Schmelzpunkt 80°), später, oberhalb 300° , folgte ein gelbliches Liquidum und schliesslich bei offenbar noch höherer Temperatur ein lichtrothes Oel, welches bald fast fest wurde und nun

glasartig aussah. Die Zusammensetzung dieser Masse entsprach derjenigen eines Dinaphtylketons.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	88.89	89.36
Wasserstoff	5.09	4.96

Wie Dinaphtylketon entstehen kann, ist leicht verständlich, wenn man das Auftreten von Naphtalin und Kohlendioxyd im Reactionsrohr berücksichtigt.

Das mittlere Destillat wurde rectificirt; es blieb lange flüssig, hatte übrigens, wie die Analyse der Präparate zeigte, die Zusammensetzung eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	87.95	88.13	87.93
Wasserstoff	5.21	5.17	5.17

Nach verschiedenen Wochen begann das Oel zu krystallisiren, bis schliesslich die ganze Masse fest war. Sie wurde mit Lignoïn zerrieben und abgewaschen, dann aus Aether-Weingeist umkrystallisirt, wobei kurzprismatische, fast isometrische Formen erhalten wurden. Die Krystalle stimmten durchaus überein mit dem zuletzt beschriebenen Keton aus Benzoesäure und Naphtalin. Schmelzpunkt wie dort bei 75.5°. Jenes Keton ist hiernach das α Naphtylphenylketon.

Die Ausbeute an α Keton aus α Naphtylsäure und Benzol ist übrigens eine nur sehr geringe.

Glatte verläuft die Reaction zwischen β Naphtoesäure und Benzol. Das Reactionsrohr öffnete sich ohne Druck, Naphtalin war nicht nachzuweisen, dagegen destillirte ein zunächst lichtgelbes, später mehr rothwerdendes dickflüssiges Oel über. 20 Grm. β Naphtoesäure gaben bei überschüssigem Benzol, 25 Grm. Phosphorsäureanhydrid und mehrstündigem Erhitzen auf 200—220° an 10 Grm. von diesem Oel. Das Oel erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch, rasch, wenigstens in der Regel, beim Zerrühren mit ätherhaltigem Weingeist. Am besten löst man das Oel in Aether auf und setzt Weingeist hinzu; beim Verdunsten des Aethers entsteht ein starker, pulveriger, noch gelblicher Absatz. Es wurde abgewaschen und aus Aetherweingeist um- und reinkrystallisirt.

Die so gewonnene Substanz bildete weisse, büschlig gestellte Nadeln, welche bei constant 82° schmolzen. Die Verbrennung führte zur Formel eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.45
Wasserstoff	5.27

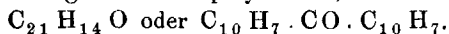
Der Körper ist offenbar identisch mit dem nadligen Keton aus Benzoesäure und Naphtalin und dieses daher das β Naphtylphenylketon.

Der wesentlichsten Eigenschaften der beiden Naphtylphenylketone ist schon gedacht worden. Erwähnung verdient, dass sich das α Keton bei 12^0 in 41, das β Keton in 49 Theilen absoluten Alkohols löst; von heissem Alkohol, von Aether, namentlich aber von Benzol werden die Ketone leichter aufgenommen. Das α Keton krystallisirt aus warmem Alkohol in kurzprismatischen, durch Flächen der Pyramidenzone fast octaedrischen Formen, die β Verbindung in schönen Büscheln aus langen weissen Nadeln. Beide Ketone sind so gut wie geruchlos und ohne Zersetzung flüchtig.

α Dinaphtylketon¹⁾.

Zur Darstellung dieses Ketons wurde unter Anwendung von α Naphtoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid in der üblichen Weise manipulirt. Druck war im Reactionsrohr bemerkenswerther Weise nicht vorhanden. Bei der Destillation ging, wahrscheinlich erst oberhalb 400^0 , ein röthliches Oel über, das schnell ungemein zäh, fast fest wurde und nun wie Glas aussah. Nachdem das Oel abdestillirt war, blieben dunkle Rückstände, welche beim weitem Erhitzen empyreumatische Dämpfe ausstießen und vollständig verkohlten.

20 Grm. α -Naphtoesäure gaben bei 24 stündigem Erhitzen mit eben soviel Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf $200 - 220^0$ an 12 Grm. von der zuvor erwähnten glasartigen Masse. Dieselbe hatte, nach dem Wegkochen von etwas anhängendem Naphtalin mit Wasser, die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons,



Zwei Präparate verschiedener Darstellung ergaben:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	89.16	89.35	89.36
Wasserstoff	5.24	4.98	4.96.

¹⁾ Anlässlich der Besprechung von Naphtalinderivaten, muss ich doch an die Mittheilung von v. Rakowski in diesen Ber. V. 318 anknüpfen. Ich soll in einer Abhandlung, dies. Ber. III. 709, angegeben haben, dass die Verseifung von Cyannaphtalin ausser Naphtoesäure auch Naphtalin liefert, statt dessen bilde sich aber das Amid der Naphtoesäure.

Auf S. 712 der v. Rakowski angeführten Abhandlung ist 2 mal zu ersehen, dass das rohe Cyannaphtalin Naphtalin enthielt, ebendasselbst heisst es: „Wir haben Naphtoesäure aus rohem wie aus rectificirtem Cyannaphtalin durch Kochen mit weingeistiger Aetzlauge dargestellt;“ nun folgt eine kurze Angabe, wie verseift wurde und im unmittelbaren Anschluss daran, noch S. 709: „Ist sämmtliches Cyanür zersetzt, so wird aller Weingeist verjagt, was zurückbleibt im Wasser gelöst, eventuell Ungelöstes (Naphtalin) abfiltrirt u. s. w.“

Der Ursprung des Naphtalins sollte doch auch ohne weitem Commentar verständlich sein.

Als die glasartige Masse mit Aether-Weingeist zerrieben wurde, entstanden krystallinische Partien. Am besten wird auch hier in Aether gelöst, mit Weingeist versetzt und nun verdunsten gelassen, wobei noch stark tingirte warzenartige Massen, überdies nicht selten, aufsitzend, prismatische bis keilförmige Krystalle entstehen. Die Entfärbung und Reinigung der Krystalle gelingt nur sehr mühsam durch ein oft wiederholtes Umkrystallisiren zunächst aus Aether-Weingeist und schliesslich aus reinem Weingeist; in der Mutterlauge bleibt nicht krystallisirende harzige Substanz.

Die Analyse der Krystalle zeigte das Vorliegen von reinem Dinaphtylketon.

	Gefunden.
Kohlenstoff	89.31
Wasserstoff	5.09.

Das α Dinaphtylketon krystallisirt aus siedendem Weingeist in farblosen spießigen Nadeln (nicht ganz reine Substanz wird als Oel abgeschieden), aus einer Aether-Weingeistlösung beim langsamen Abdunsten des Aethers in dicken Prismen bis Tafeln; es löst sich nur wenig in kaltem und nicht sonderlich leicht in heissem Alkohol, mehr in kochendem Aether und leicht in Benzol. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt, wie verschiedene Bestimmungen übereinstimmend ergaben, bei 135° ; es ist ohne Zersetzung flüchtig.

β Dinaphtylketon.

Es wurde durch anhaltendes etwa 20 stündiges Erhitzen einer Mischung von β Naphtoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf $200-220^{\circ}$ dargestellt; im Weiteren war das Verfahren wie sonst. Die Destillation des Reactionsproduktes lieferte ein vorerst gelbliches, dann mehr röthliches Oel, welches beim Erkalten nahezu fest und glasartig, später jedoch, wenigstens in der Regel, krystallinisch wurde. Wir haben diese Masse in heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Aether versetzt und abdunsten gelassen; hierbei schossen gelbliche, central gestellte und gewöhnlich schuppige Krystalle an, welche sich später in deutliche Nadeln sonderten. Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Benzol, dann aus Ligroin und Weingeist ganz weiss und rein erhalten.

Die Analysen zweier verschiedener Präparate führten zur Formel des β Dinaphtylketons.

	Gefunden.	
Kohlenstoff	89.23	89.53
Wasserstoff	5.15	4.98.

Das β Dinaphtylketon krystallisirt aus heissem Weingeist gewöhnlich in glänzenden Blättchen, welche sich in Nadeln zertheilen

lassen, mitunter entstehen auch direct deutliche farblose Nadeln, am sichersten, wenn eine Aether-Weingeistlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In kaltem Weingeist löst sich das β Keton nur sehr wenig, leichter in heissem Weingeist, in Aether, vor allem aber in Benzol. Das β Keton ist durchweg schwieriger löslich wie die α Verbindung, so verlangt diese bei 14^o 77, die β Verbindung 270 Thl. absoluten Alkohols zur Lösung. Erhitzt wird das β Keton gegen 123^o durchscheinend und sintert etwas zusammen, das wahre Schmelzen erfolgt bei constant 134.5—135^o. Verschiedene Präparate zeigten genau dasselbe Verhalten. Das β Keton ist geruchlos, bei hoher Temperatur geht es unverändert über.

Nach den gegenwärtigen Ansichten über die Constitution des Naphthalins, sind drei Dinaphtylketone denkbar, welche als α_2, β_2 und $\alpha \beta$ Dinaphtylketon unterschieden werden können.

Wie wir einer gef. Mittheilung des Hrn. Gianoli Giuseppe entnehmen, entsteht bei der Destillation einer Mischung von β Kalium-sulfonaphtalat und Monokaliumoxalat ein Körper, welcher die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons zeigt und erst bei 140^o schmilzt.

Es ist diess offenbar die β_2 Verbindung, daher muss unser bisheriges α Keton genauer als das α_2 Dinaphtylketon, die β Verbindung als das $\alpha \beta$ Dinaphtylketon bezeichnet werden.

Cymylphenylketon.

Es wurde durch Erhitzen von Kamphercymol mit Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Bei der Destillation der wie gewöhnlich verarbeiteten Reactionsmasse verflüchtigte sich zunächst viel unverändertes Cymol, dann folgte, oberhalb 300^o, ein gelbliches Oel, welches auch beim Umdestilliren etwas gelblich blieb.

Die Verbrennung des Oels führte zur Formel des Cymylphenylketons, $C_{17} H_{18} O_4$ oder $C_{10} H_{13} \cdot CO \cdot C_6 H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.32	85.71
Wasserstoff	7.40	7.56.

Die Ausbeute an Cymylphenylketon war bei den 2 vorgenommenen Versuchen nur gering, so lieferte eine Mischung von 100 Grm. Benzoesäure, 110 Grm. Cymol und ebensoviel Phosphorsäureanhydrid blos 25 Grm. Keton.

Das Cymylphenylketon bildet ein schwach gelbliches, sehr angenehm riechendes Oel, welches in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz nicht erstarrte, aber so dickflüssig wurde, dass ein Glasstab nur langsam einsank. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei etwa 340^o.

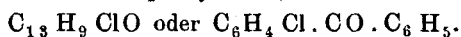
Wie in den normalen Kohlenwasserstoffen kann der Wasserstoff

auch in halogenirten Kohlenwasserstoffen durch Säureradiale ersetzt werden und erhält man derart halogenirte Ketone.

Chlordiphenylketon.

Der Körper wurde unter Anwendung von Chlorbenzol, übrigens so dargestellt, wie die bisher besprochenen Ketone. Zur Extraction des Reactionsproduktes nimmt man am besten Ligroin. Die Destillation des vorbereiteten Produktes lieferte oberhalb 300° ein lichtgelbes Oel, auf 20 Grm. Chlorbenzol 13 Grm., welches allmählig unter Anhäufung kugliger Gruppen von Nadeln zu einer weissen Masse erstarrte. Diese zeigte angenähert die Zusammensetzung des Chlordiphenylketons. Gefunden 73.22 und 4.23 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff ber. w. u.

Behufs der Reinigung wurde die Masse zuerst aus Aether-Weingeist, dann aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Das so erhaltene Produkt war reines Chlordiphenylketon,



	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	72.26	72.05
Wasserstoff	4.15	4.16
Chlor	16.21	16.39.

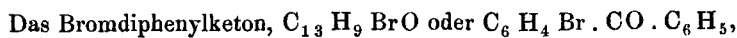
Das Chlordiphenylketon krystallisirt aus Aether-Weingeist in Büscheln von breiten glänzenden benzoessäureähnlichen Nadeln, aus heissem Ligroin erhält man feine weisse, zu Kugeln gruppirte Nadeln, und entstehen solche Kugeln zum Theil inmitten der Flüssigkeit. Von kaltem Weingeist wird das Chlordiphenylketon nur mässig gelöst, wenig von kaltem Ligroin, leicht von heissem Weingeist und ebenso von Aether; heiss gesättigte Ligroin- oder Weingeistlösungen erstarren zu einer aus weissen Nadeln gebildeten consistenten Masse. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei 75.5° — 76° ; es erstarrt krystallinisch und destillirt oberhalb 300° unverändert über.

Bromdiphenylketon.

Was vom Chlordiphenylketon gesagt wurde, gilt in fast allen Einzelheiten ebenfalls vom Bromketon. Auch dieser Körper wird zunächst als Oel erhalten, das bald krystallinisch erstarrt und wie das Chlorketon gereinigt wird.

Die Verbrennung zweier sehr schön krystallisirter Präparate ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	59.98	59.60	59.77
Wasserstoff	3.52	3.50	3.45.



schmilzt bei 81.5, erstarrt strahlig-krystallinisch und versiedet ohne Zersetzung.

Versuche zur Erlangung eines Cyandiphenylketons bei Anwendung von Cyanbenzol, Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid haben nur polymerisirtes Cyanbenzol, das sog. Kyaphenin, geliefert. Der Schmelzpunkt war der angegebene zu 224° , und die Verbrennung gab nahezu stimmende Werthe. In der That entsteht das Kyaphenin auch ohne Benzoesäure, wenn man das Cyanbenzol mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt.

Ebenso vergeblich waren Versuche, um aus Benzoesäure direct Benzoylbenzoesäure zu erhalten. Die Benzoesäure geht beim längern Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in eine dunkle kohlige Masse über.

Druck war im Reactionsrohr nicht vorhanden, und muss also ein tiefgreifender Condensationsprocess stattgefunden haben.

Die Fettsäuren scheinen sich aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber anders zu verhalten, wie die aromatischen Säuren.

Durch Erhitzen von Benzol mit Essigsäure und Phosphorsäureanhydrid, selbst auf 220° , war Methylphenylketon nicht zu erhalten. Das Rohr öffnete sich unter Druck; es entwich nachweisbar ziemlich viel Kohlendioxyd, ausserdem waren nur ganz geringe Mengen einer öligen wohlriechenden Substanz, vielleicht Diphenylketon, entstanden.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Synthesen bestätigen wenigstens auf dem Gebiete der aromatischen Körper, dass Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn anderweitige Verwandtschaften hinzugezogen werden, reagiren können, wie sonst die Alkohole und Säuren. Damit ist den Ketonsynthesen ein beträchtliches Feld gegeben — um so mehr, als das elegante Verfahren von Weith, von den Senfölen zu den Säuren überzugehen (VI, 418), die Beschaffung sonst mühsam erhältlicher aromatischer Säuren nun leicht macht.

Ein besonderes Interesse verdienen, wegen der Spaltungsverhältnisse durch Aetzkalkalien, die gemischten und isomeren Ketone. Wir behalten uns die Versuche in dieser Richtung vor.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1873.
