

## 60. W. Staedel: Ueber Bildung und Zersetzung der Ketone.

(Eingegangen am 26. Februar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich die Zersetzung der Benzophenonparadisulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat erwähnt. Diese Zersetzung lässt sich leicht so bewerkstelligen, dass man nahezu theoretische Ausbeute an Paraoxybenzoësäure und Phenol erhält. Mir schien diese Reaction der Spaltung eines ketonartigen Körpers von Interesse, und ich habe sie in der letzten Zeit auf mehrere andere Körper angewendet. Zunächst fand ich, dass Benzophenon beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht und vollständig in benzoësaures Kali und Benzol zerlegt werden kann. Die Menge der erhaltenen Benzoësäure ist fast die theoretische; eine Zersetzung in Benzol und Kohlensäure tritt nicht ein, wenn die Temperatur während des Schmelzens niedrig gehalten wird.

Ein weiterer Versuch, den ich mit Rücksicht auf die Spaltung der Ketone machte, zeigte, dass beim Erhitzen von Anthrachinon mit Kalihydrat und soviel Wasser, dass die Masse auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, eine Säure entsteht, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit im Wasser, so wie durch ihren höheren Schmelzpunkt als von der Benzoësäure verschieden erwies.

Die durch Kekulé<sup>2)</sup> zuerst bekannt gewordene Bildung des Anthrachinons bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks, welche auch mich bereits geraume Zeit vor der Kekulé'schen Publikation zur Gewinnung einiger Gramme ganz reinen, in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 275° schmelzenden Anthrachinons geführt hat, wirft auf die Constitution dieses Körpers ein helles Licht. Es scheint nach der beobachteten Bildung die Formel, auf welche Graebe in seiner neuesten Mittheilung<sup>3)</sup> kommt, mit Nothwendigkeit zu folgen.

Der Versuch, das Anthrachinon durch Schmelzen mit Kalihydrat in eine der Benzoylbenzoësäure Zincke's isomere Säure oder in diese selbst überzuführen, konnte darüber vollständige Klarheit schaffen. Ich hoffe demnächst darüber Mittheilung machen zu können, ob die von mir bei der Zersetzung des Anthrachinons beobachtete Säure wirklich Benzoylbenzoësäure, oder eine isomere derselben ist, oder nicht.

Die theoretischen Folgerungen, welche aus der beobachteten Bildung des Anthrachinons sich ergeben, sind sehr naheliegend. Sie ent-

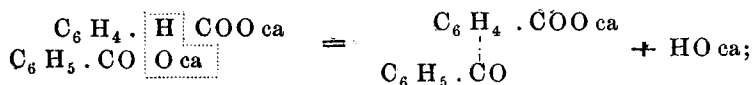
<sup>1)</sup> Zeitschr. Chemie 1872, 553.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 908.

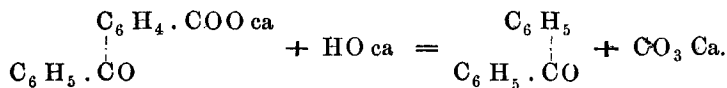
<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, 66.

wickeln uns ein Bild von dem wahren Vorgang der Ketonbildung und zeigen uns, dass der Process als in zwei Phasen verlaufend gedacht werden muss.

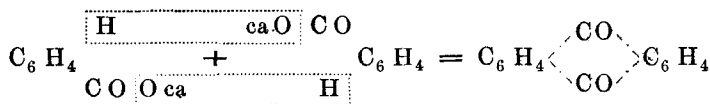
Erhitzt man ein organisch-saures Kalksalz, so tritt aus einem Molekül  $O\ ca^1)$  in Verbindung mit  $H$  eines zweiten Moleküls aus, und die entstandenen Reste verbinden sich, z. B.



durch Wechselzersetzung des entstandenen Kalksalzes mit dem gebildeten Kalkhydrat entsteht in der zweiten Phase des Processes das Keton und kohlen-saurer Kalk, nämlich:



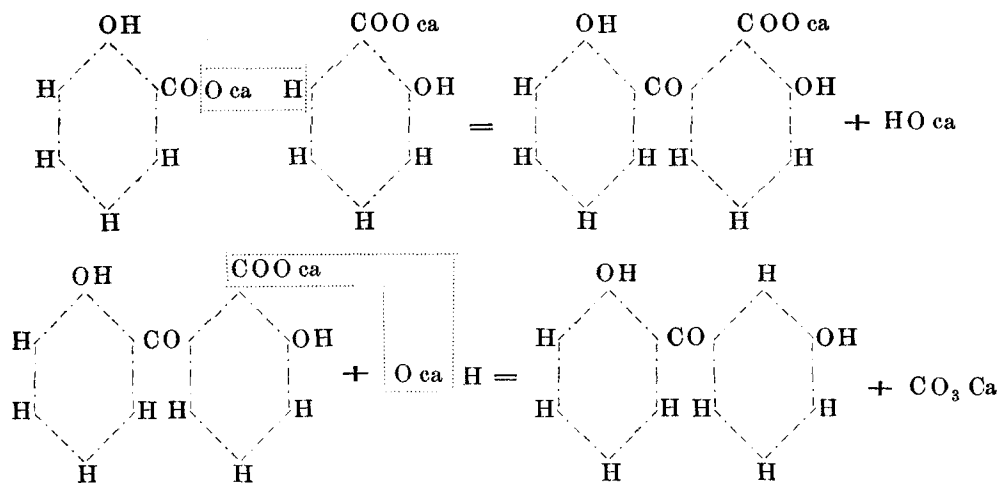
Wie jedoch die Entstehung des Anthrachinons zeigt, kann auch die die erste Phase des Processes bezeichnende Zersetzung sich wiederholen, so dass auch das andere  $O\ ca$  in Verbindung mit  $H$  des Kohlenwasserstoffs austritt.



Eine ähnliche Betrachtung lässt sich auch auf die Bildung der Aldehyde bei der Destillation organisch-saurer Kalksalze mit ameisen-saurem Kalk anwenden.

Die Theorie deutet nun auch den Weg an, diese Ansicht experimentell zu prüfen; ist nämlich die Ansicht richtig, so muss das Keton einer substituirten Benzoësäure unsymmetrisch construirt sein, falls, wie zu vermuthen, das dem  $COO\ ca$  zunächst stehende  $H$ -Atom durch  $O\ ca$  herausgenommen wird. Das Keton, welches durch trockne Destillation des salicylsauren Kalks entstehen kann, wird gemäss obiger Ansicht sich in folgender Weise bilden:

<sup>1)</sup> Nach Kekulé. Neues Handwörterb. I. 88.



Eine Prüfung dieses Ketons auf seine Structur ist durch die Reaction der Ketone mit Kalihydrat ermöglicht; dasselbe müsste beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Phenol wohl ein Gemenge von oxybenzoësaurem und salicylsaurem Kali geben.

Ich bin damit beschäftigt, zunächst ein Dioxybenzophenon durch Dinitrobenzophenon und Diamidobenzophenon darzustellen, dieses mit Kalihydrat zu schmelzen, um die Stellung der Hydroxylgruppen kennen zu lernen und aus der so gewonnenen Säure das Keton zu bilden. Eine Vergleichung des Dioxybenzophenons mit diesem Keton wird Identität oder Verschiedenheit erkennen lassen, womit die Frage, um die es sich handelt, entschieden wird.

Die Resultate, die ich auf dem Wege der Darstellung des Dioxybenzophenons erhalten habe, sind noch vereinzelt. Das Dinitrobenzophenon krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 120° schmelzen (Doer<sup>1)</sup> erhielt es in Nadeln, die bei 129.5 schmolzen).

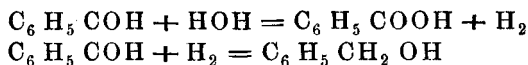
Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhält man hieraus eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Base (wahrscheinlich Laurent und Chancel's Flavin), deren salzsaures Salz in dicken hellgelben Krystallen erhalten werden kann.

Die Spaltung der Ketone ist ein sehr einfacher Vorgang, bietet aber in mancherlei Hinsicht Interesse; so verschafft er uns volle Klarheit über den Process der Zersetzung von Aldehyden durch Kalihydrat.

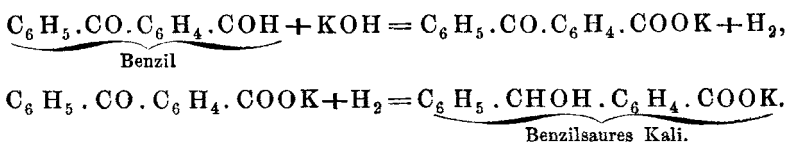
Bittermandelöl liefert bekanntlich beim Kochen mit alkoholischem Kali benzoësaures Kali und Benzylalkohol. Der Process muss in zwei Phasen verlaufen; Benzaldehyd nimmt analog den Ketonen Wasser auf und liefert Säure und Wasserstoff, welcher letztere weitere Mole-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 797.

küle Benzaldehyd in Benzylalkohol verwandelt, gemäss folgenden Gleichungen:



Auch die Bildung der Benzilsäure aus Benzil beim Kochen mit alkoholischem Kali wird leicht verständlich; sie verläuft in folgenden beiden Phasen:



Ferner eröffnet uns die Beständigkeit der aromatischen Carbonsäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat einerseits, und die Möglichkeit der Darstellung derselben durch Zersetzung der Ketone andererseits die Aussicht auf eine Reihe interessanter Untersuchungen, zugleich bietet sie uns eine neue Methode zur Synthese aromatischer Dicarbonsäuren, insofern es nicht unwahrscheinlich erscheint, dass die Benzoylbenzoësäure oder ihr isomere oder ähnliche Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat sich nach dem Schema:



zersetzt. Ausserdem lässt sich die Zersetzung mit Kalihydrat als Reaction auf ketonartige Structur der Körper benutzen.

Ein interessantes Beispiel der Spaltung eines Ketons ist neuerdings von Fittig u. Ostermayer und von Gräbe an dem Keton der Diphensäure beobachtet worden.

Tübingen. den 23. Februar 1873.

#### 61. F. Wibel: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des akademischen und Real-Gymnasiums zu Hamburg. II.

Von den während der Jahre 1871 und 1872 ausgeführten und bis jetzt zum Abschluss gebrachten Untersuchungen mögen folgende als allgemeiner interessirende hier eine Stelle finden:

##### 1. P. Horsin-Déon, Ueber die Kalk-Saccharate und Saccharo-Carbonate.

Da der wesentliche Inhalt dieser Untersuchung bereits in französischen Zeitschriften (*Bulletin Soc. Chim. Paris*) veröffentlicht und von dort in deutsche Journale übergegangen ist, so verzichte ich hier auf deren Mittheilung.