

367. Ad. Claus und R. Wollner: Ueber Methyl-*p*-Xylolketon.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Darstellung dieses Ketons mit Hilfe der Friedel-Craft'schen Aluminiumchloridreaction haben wir nach vielen vergeblichen Versuchen, die immer nur verharzte, braune, unhandliche Producte ergaben, die folgende Methode als eine leidliche Ausbeute liefernde gefunden:

100 g Aluminiumchlorid werden in einem mit Kühler versehenen Kolben mit soviel Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass die ganze Masse von Flüssigkeit bedeckt ist, und dann wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in kleinen Mengen unter jeweiligem Umschütteln eingetragen. Es tritt dabei jedesmal eine ziemlich heftige Salzsäureentwicklung ein, die, nachdem die letzten Portionen eingetragen sind (ungefähr nach $\frac{3}{4}$ Stunden), noch ungeschwächt fortgeht. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden ist es nöthig, die Reaction, ohne dass sie beendigt ist, zu unterbrechen, widrigenfalls man als wesentliches Product nur verschmierte und verharzte, braune Massen zu erwarten hat.

Die Reactionsmasse wird nun in Wasser gegossen und der dabei unlöslich bleibende Rückstand nach mehrmaligem Auswaschen mit frischem Wasser und schwacher Sodalösung (um die ziemlich fest anhaftende Essigsäure namentlich zu entfernen) mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die wesentlich aus dem neuen Keton, unverändertem Xylol und geringen Mengen von noch zurückgehaltenem Schwefelkohlenstoff besteht; zunächst wird dieselbe mit Wasserdampf destillirt, wobei das unveränderte Xylol, der Schwefelkohlenstoff und sehr geringe Mengen des Ketons übergetrieben werden. Das in dem Destillationsgefäss zurückgebliebene Oel wird nun nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen und die zwischen 220—230° C. übergehende Fraction für sich aufgefangen. Durch wiederholtes Destilliren erhält man dann das reine

Methyl-*p*-Xylolketon

als eine farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch, deren Siedepunkt bei 224—225° C. (uncor.) liegt. Aus 100 g Xylol etc. wurden regelmässig bei accurater Einhaltung der oben gegebenen Vorschrift 60 g des reinen Ketons erhalten. — Dasselbe erstarrt auch beim Abkühlen auf — 14° C. nicht, sein spec. Gewicht, bei 19° C. ge-

nommen, ergab sich zu 0.9962; es ist so gut wie unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc.; ebenso wird es von concentrirten Säuren gelöst, aus diesen Lösungen aber durch Zusatz von Wasser oder Alkalien wieder ausgefällt. Mit Wasserdämpfen ist es je nach der Spannung derselben mehr oder weniger flüchtig; mit sauren schwefligsauren Alkalien liess sich eine krystallisirte Verbindung nicht herstellen.

Bei der Dampfdichtebestimmung lieferten 0.116 g 19.5 ccm Dampf bei 741 mm Druck und einer Temperatur von 12° C. Daraus ergibt sich die Dampfdichte (auf Luft als Einheit) = 4.93, während die Formel des einfachen Moleküls:



eine Dampfdichte = 5.13 repräsentirt.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C	80.67	81.08 pCt.
H	8.35	8.1 »

Unsere erste Absicht, durch Condensation des Acetoparaxylois ein sechsfach methylyirtes Triphenylbenzol zu gewinnen, hat sich leider bis jetzt nicht realisiren lassen. Eine ganze Reihe von Versuchen, bei denen theilweise zwei Monate lang täglich Salzsäuregas durch das erwärmte Keton nach der von Engler und Siats gegebenen Vorschrift¹⁾ geleitet wurde, führte bis jetzt noch zu keiner Spur einer krystallisirten Substanz.

Nicht weniger resultatlos sind bis heute unsere Versuche verlaufen, durch Einwirkung von Natriumamalgam das entsprechende Pinakon zu erhalten; doch haben wir die Hoffnung noch nicht aufgegeben, bei Fortsetzung dieser Versuche doch schliesslich zu dem gewünschten Resultat zu gelangen.

Die Oxydation des Ketons geht unter der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.12) glatt und elegant vor sich; schon nach dreistündigem Kochen ist bei Anwendung von 5—10 g die Reaction beendet, und dieses giebt sich durch das plötzliche Eintreten eines starken Stossens der Flüssigkeit zu erkennen. Mehr als 10 g auf einmal für diese Reaction zu verwenden, dürfte nicht empfehlenswerth sein. Es sind unter diesen Umständen wesentlich zwei Säuren entstanden, von denen die eine, die in weitaus vorwiegender Menge gebildet ist, zum Theil in den Hals des Reactionsgefässes resp. in das auf dasselbe aufgesetzte Kühlrohr sublimirt ist. Die beiden Säuren lassen sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen.

¹⁾ Siats: Triphenylbenzol: Inaug.-Dissert. Freiburg 1878, S. 10 ff.

Die dabei mit Wasserdampf abdestillirende Säure ist die von Jacobson aus dem Brom-*p*-Xylol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther dargestellte sogenannte Isoxylylsäure¹⁾, für die wir, um ihre Zusammensetzung besser zu charakterisieren, die Bezeichnung Orthoallometadimethylbenzoësäure vorschlagen möchten.

Die gereinigte Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether etc. dagegen leicht löslich und schmilzt constant bei 130° (uncorr.).

Eine mit derselben ausgeführte Analyse führte zu folgendem gut stimmenden Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	71.9	72.0 pCt.
H	7.2	6.6 »

Die nicht flüchtige Säure bildet ein im Wasser fast unlösliches Krystallpulver, welches beim Erhitzen bis über 330° noch nicht schmilzt, sondern bei dieser Temperatur unter Bräunung nur zusammensintert.

Die Analyse dieser Säure stimmt genau zu der Formel einer einfach methylirten Phtalsäure:

	Gefunden	Berechnet
C	59.87	60.0 pCt.
H	4.9	4.4 »

Das in Wasser ziemlich leicht lösliche, in ganz kleinen Nadelchen erhaltene Barytsalz ergab nach dem Trocknen einen Barytgehalt von 43.4 pCt., während die Formel eines methylphtalsäuren Baryums 43.5 pCt. berechnen lässt.

Nach allen seinen Eigenschaften scheint dieses Phtalsäurederivat nicht mit der von Jacobson (l. c.) aus der Orthoallometadimethylbenzoësäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten, von ihm als β -Xylidinsäure bezeichneten Methylisophtalsäure identisch zu sein. Doch müssen wir uns weitere Untersuchung zur Beantwortung dieser Frage vorbehalten.

Führt man die Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.12) im eingeschmolzenen Rohr unter Erwärmung auf 150° C aus, so verläuft dieselbe genau in dem nämlichen Sinn, nur dass unter diesen Umständen die Menge der ersten Oxydationsstufe, der Dimethylbenzoësäure, zurücktritt, dagegen die zweite Oxydationsstufe, die Methylphtalsäure, in vorwiegender Menge erhalten wird.

Für die Einwirkung der Salpetersäure steht also unzweifelhaft fest, dass sich ihre oxydirende Wirkung zuerst auf die Keton-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2111.

bindung wirft und, indem die aus dem Acetylrest herrührende Methylgruppe als Kohlensäure abgespalten wird, den Carbonylrest des Acetyls in die Carboxylgruppe überführt. Das gleiche erfolgt, wenn man mit einem Gemisch von Schwefelsäure und chromsaurem Kali in ziemlich verdünnter Lösung oxydirt. In concentrirterer Lösung dagegen, ebenso wie unter der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung, erfolgt weitergehende Verbrennung des Ketons.

Auch mit übermangansaurem Kali werden, wenn dessen verdünnte Lösung in der Wärme zur Einwirkung kommt, die nämlichen Producte gebildet. Von besonderem Interesse aber dürfte es sein, dass es gelingt, unter Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte die Oxydation so zu mässigen, dass ohne jede Abspaltung der an die Ketongruppe gebundene Methylrest zu Carboxyl oxydirt wird und so also eine α -Keton säure entsteht, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des Ketons unverändert enthält.

Diese Ketoncarbonsäure, wir nennen sie *p*-Xylylglyoxylsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{---CO---CO}_2\text{H}$, wird in ziemlich reichlicher Ausbeute erhalten, wenn man zu der Lösung von 31.6 g Permanganat in 3—4 Liter Wasser 15 g des Ketons giebt und die Mischung — die gerade 3 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Keton repräsentirt — etwa eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt. Freilich bleibt unter diesen Umständen ein kleiner Theil des Ketons unangegriffen, aber man erhält doch immer etwa das gleiche Gewicht des angewandten Ketons an der neuen Säure.

Die *p*-Xylylglyoxylsäure wird aus ihren Salzen durch Säuren als ein dickflüssiges, gelbgefärbtes Oel abgeschieden, das bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu einer krystallinisch strahligen Masse erstarrt, die jedoch an der Luft, auch im Eisschrank wieder zerfließt, also Wasser aufzunehmen scheint.

Die krystallisirte, zwischen Fliesspapier schnell abgepresste Säure schmilzt zwischen 70 und 80°C. Sie ist nur sehr wenig löslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern spaltet sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (etwa über 200°) in Kohlensäure und den Aldehyd der oben beschriebenen Dimethylbenzoesäure, der an dem charakteristischen Bittermandelölgeruch, welcher auch beim Zersetzen ganz geringer Mengen unverkennbar auftritt, leicht erkannt wird.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt die neue Keton säure einen zinnoberrothen, in Wasser unlöslichen Farbstoff, der sich in

Alkalien mit fuchsinrother Farbe auflöst und aus diesen Lösungen mit Säuren wieder ausgefällt wird.

Salpetersäure oxydirt die Säure glatt in die oben beschriebene Dimethylbenzoesäure. Da die Säure nicht wohl im krystallisirten Zustand zur analytischen Untersuchung zu bringen sein dürfte, so haben wir uns vor der Hand darauf beschränkt, die Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse des Silbersalzes festzustellen. (Siehe weiter unten.)

Das Natron- und Kalisalz sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; bei ihrer Darstellung muss jeder Ueberschuss von Alkali und Hitze vermieden werden, und ebenso muss die wässrige Lösung der neutralen Salze von einer bestimmten Concentration an mit Vorsicht zur Trockne gebracht werden, da sonst gar leicht Zersetzung, an dem Auftreten des Aldehydgeruchs wahrnehmbar, erfolgt.

Beide Alkalisalze wurden nur durch Eindunsten ihrer Lösungen in undeutlich krystallisirten Krusten erhalten.

Das Kalksalz, $(C_8H_9---CO---CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt nach vorsichtigem Einengen der Lösung beim Erkalten in, aus kleinen Nadelchen gebildeten, Rosetten.

Gefunden wurden 12.1 pCt. H_2O (beim Trocknen auf $120^{\circ}C.$), berechnet: 12.0 pCt. H_2O . Das entwässerte Salz liess dann finden $Ca = 10.07$ pCt., während die Formel 10.16 pCt. Ca verlangt.

Das Baryumsalz, $(C_8H_9---CO---CO_2)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt ebenfalls in kleinen, zu verfilzten Aggregaten zusammengelagerten Nadeln, die im Wasser nicht sehr leicht löslich sind.

Beim Erhitzen auf $120^{\circ}C.$ wurde ein Verlust von 17.8 pCt. erhalten: 6 Molekülen Krystallwasser entspricht ein Verlust von 18.0 pCt.

p-Xylylglyoxylsaures Silber, $C_8H_9---CO---CO_2Ag$, fällt beim Zusammenkommen der Lösung eines der beschriebenen neutralen Salze mit salpetersaurem Silber als weisser, krystallinischer Niederschlag, der schnell abfiltrirt und, vor dem Licht geschützt, getrocknet werden muss. — Bei den analytischen Bestimmungen wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	42.08	42.1 pCt.
H	3.34	3.1 »
Ag	38.1	38.6 »

Mit den meisten Schwermetallen bildet die Xylylglyoxylsäure mehr oder weniger schwerlösliche Salze.

Der Aethyläther, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, bildet eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung wird Xylylglyoxylsäure in eine neue, in Wasser leicht lösliche Säure — vermuthlich die *p*-Xylyloxyessigsäure: $C_8H_9 \text{---} CHOH \text{---} COOH$ — übergeführt, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Auch die Perkin'sche Reaction der α -Ketoncarbonsäuren tritt mit voller Sicherheit ein. Nach längerem Erhitzen konnten wir aus der dunkelbraun gefärbten Reaktionsmasse (2 Thl. Xylylglyoxylsäure, 5 Thl. Essigsäureanhydrid, 5 Thl. Natriumacetat) eine neue Säure isoliren, die in Nadeln krystallisirend in heissem Wasser, Aether und Petroleumäther ziemlich leicht löslich ist und bei $132^{\circ}C$. (uncorr.) schmilzt. Offenbar ist diese Säure die nach der Theorie zu erwartende Dimethylzimmtsäure; sie sublimirt oberhalb ihres Schmelzpunktes in feinen, kurzen Nadeln. Wir hoffen in Bälde Näheres über dieselbe mittheilen zu können.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass ich auch die Acetylverbindungen des meta- und ortho-Xylols habe darstellen lassen, und dass die Untersuchungen über die Oxydationsproducte auch dieser Ketone im hiesigen Laboratorium von Hrn. Gärtner und Hrn. Claussen fortgesetzt werden.

Freiburg, den 3. Juli 1885.

368. Nicolaus von Klobukow: Ueber eine neue Methode zur quantitativen (maassanalytischen) Bestimmung des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Das im Folgenden zu beschreibende Verfahren verfolgt den Zweck, die Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels in sämtlichen durch Säuren zersetzbaren Schwefelverbindungen auf maassanalytischem Wege zu ermöglichen.

Bekanntlich bedient man sich zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes in den oben genannten Verbindungen der sogenannten »Oxydationsmethode«, bei welcher die bei der Zersetzung der Substanz auftretenden Producte (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel im elementaren Zustande) durch kräftige Oxydationsmittel, wie Brom, rauchende Salpetersäure etc. zu Schwefelsäure oxydirt werden und diese letztere als Baryumsulfat gewogen wird.