

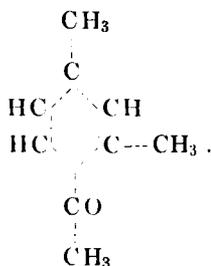
55. Ad. Claus: Ueber gemischte Methylketone und deren Oxydation zu α -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit theilte ich eine in Gemeinschaft mit Wollner (diese Berichte XVIII, 1856) ausgeführte Untersuchung über Methyl-*p*-Xylylketon mit, bei welcher es uns gelungen war, dieses Keton durch directe Oxydation der Ketonmethylgruppe in die entsprechende α -Ketonsäure überzuführen. Seitdem habe ich diese Reaction weiter verfolgt und eine Anzahl anderer aromatischer Methylketone darstellen und auf ihre Oxydirbarkeit zu α -Ketonsäuren untersuchen lassen.

Zunächst schien es mir wünschenswerth, zu constatiren, ob die Angabe, dass das Acetophenon unter keinen Umständen zu der sogenannten Benzoylameisensäure oxydirt werden könne, richtig sei. Hr. Dr. Strommenger hat diese Untersuchung ausgeführt und dabei gefunden, dass Acetophenon auch bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in verdünnter Lösung in der Kälte direct zu Benzoösäure oxydirt wird, dass es also in der That nicht gelingt, die Phenylglyoxylsäure aus dem Methylphenylketon zu erhalten.

Sodann habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Gärtner die Methylketonisirung des Metaxylols ausgeführt. Man erhält, wenn man dieselbe genau nach der diese Berichte XVIII, 1856 für das *p*-Xylol gegebenen Vorschrift ausführt, nur ein Keton, und zwar dasjenige, in welchem die Acetylgruppe zur einen Methylgruppe in Ortho-, zur anderen in Para-Stellung steht, also entsprechend der Formel:



Im reinen Zustande bildet dieses Keton, — Orthoparadimethylacetylbenzol —, eine farblose, angenehm aromatisch, pfeffermünzähnlich riechende, ölige Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 227—228° C. (uncorr.) liegt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O
C	80.70	81.08 pCt.
H	8.50	8.10 »

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte geht das Keton leicht in die entsprechende α -Ketonsäure über: Aus 15 g des Ketons wurden durchschnittlich 12—13 g Säure erhalten. Diese, die Orthoparadimethylbenzoylameisensäure, oder Orthoparadimethylphenylglyoxylsäure, bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht gelöst wird. Sie ist nicht destillierbar, sondern zersetzt sich bei etwa 200° C. in Kohlensäure und den Aldehyd der entsprechenden Dimethylbenzoësäure (Xylylsäure); die gleiche Zersetzung erleiden die Salze, wenn ihre Lösungen mit Base gekocht werden, und an diesem Auftreten eines an Bittermandelöl erinnernden Geruches kann man die α -Ketonsäure am einfachsten erkennen. Lässt man die ölförmige Säure längere Zeit im Exsiccator stehen, oder giesst man sie heiss in ein Gefäss, das dann luftleer gesaugt wird, so erstarrt sie zu einer strahlig krystallinischen Masse, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier den Schmelzpunkt 85° C. (uncorr.) zeigt.

Das Baryum-, wie das Calciumsalz krystallisiren beim Eindunsten der wässrigen Lösungen in kleinen, farblosen Nadeln, und enthalten beide je 2 Moleküle Krystallwasser; die entwässerten Salze liessen finden:

	Gefunden	Berechnet für Ba(C ₁₀ H ₉ O ₃) ₂
Ba	27.81	27.90 pCt.
	Gefunden	Berechnet für Ca(C ₁₀ H ₉ O ₃) ₂
Ca	10.02	10.15 pCt.

Das Silbersalz fällt aus der concentrirten Lösung des Calciumsalzes als gelblichweisses, amorph erscheinendes Pulver, ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, aus Nadelchen bestehenden Aggregaten.

	Gefunden	Berechnet für Ag. C ₁₀ H ₉ O ₃
C	41.64	42.10 pCt.
H	3.28	3.15 »
Ag	37.51	37.80 »

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.10) geht die α -Ketonsäure leicht und glatt unter Kohlensäureabspaltung in die Dimethylbenzoësäure vom Schmp. 126° C. über, und da für diese die Stellung 1. 2. 4. (CO₂H = 1) mit aller Sicherheit feststeht, so ist damit die oben angegebene Structur für das aus dem Metaxylyl entstehende Methylketon unzweifelhaft nachgewiesen.

Ohne hier auf die Beschreibung weiterer Derivate unseres Metaxylylketons einzugehen, sei nur die eine Thatsache als besonders interessant — wie sich weiter unten ergeben wird — hervorgehoben, dass es, ebenso wie bei der Acetylverbindung des Paraxylyls, auf keine Weise gelingt, ein fassbares Condensationsproduct aus

diesem Keton, in welchem die beiden Methylseitenketten des Benzolkernes zur Ketonbindung in Ortho- und Parastellung stehen, zu erhalten, sondern dass stets nur verharzte, schmierige Producte entstehen.

Auch aus dem Orthoxylol entsteht nach den Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Claussen ausgeführt habe, bei Einhaltung der angeführten Versuchsbedingungen nur ein Methylketon und zwar dasjenige, welches die Acetylgruppe zur einen Methylgruppe in Para-, zur anderen in Metastellung enthält.

Dieses Metaparadimethylphenylmethylketon ist eine farblose Flüssigkeit von ölarziger Consistenz, die bei 243° C. (uncorr.) siedet. Die Analyse ergab Hrn. Claussen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O
C	80.82	81.08 pCt.
H	8.54	8.16 »

Aus diesem Keton gelingt es nicht, eine α -Ketonsäure zu erhalten. Auch wenn man eine beschränkte Menge von Kaliumpermanganat in ganz verdünnter, wässriger Lösung und in der Kälte anwendet, geht die Oxydation unter Kohlensäurebildung wenigstens bis zur Entstehung von Dimethylbenzoesäure, während ein entsprechender Theil des Ketons unverändert bleibt. Die entstehende Säure ist die sogenannte Paraxylylsäure mit dem Schmp. 163° C., und damit ist die Constitution unseres aus dem Orthoxylol derivirenden Methylketons als 1. 3. 4 (die Ketonbindung = 1) festgestellt.

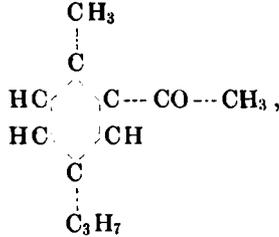
Von ganz besonderem Interesse ist es nun, dass dieses Keton, welches keine glatte Oxydation zu einer noch den ganzen Kohlenstoffkern enthaltenden Säure gestattet, andererseits Condensationsreactionen verhältnissmässig leicht zugänglich ist. So entsteht unter der Einwirkung von Salzsäure in reichlicher Menge ein, dem Mesityloxyd entsprechendes, krystallinisches Product vom Schmp. 113° bis 114° C. (uncorr.), dessen Analyse folgende Resultate ergeben hat:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₂₂ O
C	85.98	86.31 pCt.
H	8.23	7.93 »

Unter der Einwirkung von Phosphorpentoxyd entsteht ein anderes, bei 165° C. schmelzendes Condensationsproduct, mit dessen näherer Untersuchung Hr. Claussen soeben beschäftigt ist.

In Gemeinschaft mit Hrn. Cropp habe ich ferner das Cymol (*p*-Methylpropylbenzol) der Acetylchlorid-Aluminiumchlorid-Reaction unterworfen. Auch hieraus wird bei Einhaltung der beschriebenen

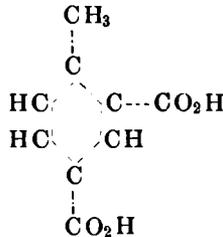
Versuchsbedingungen nur ein Keton erhalten, und dieses entspricht der Constitutionsformel:



so dass also die Ketonisirung in der Orthostellung zur kürzeren Seitenkette stattgefunden hat. — Dieses Orthomethylparapropylacetylbenzol siedet bei 245—250° C., ist ebenfalls ein Oel und führte Hrn. Cropp bei der Analyse zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O
C	81.38	81.80 pCt.
H	9.57	9.09 >

Bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte liefert dieses Keton leicht und in guter Ausbeute die entsprechende α -Ketonsäure als ein dickflüssiges Oel, das im Exsiccator allmählich fest wird; durch ihren Zerfall in Kohlensäure und einen dem Bittermandelöl ähnlich riechenden Aldehyd ist sie genügend als α -Ketonsäure charakterisirt. Auch mit der Untersuchung der diesem Aldehyd zugehörigen Säure, offenbar der Cymyl- α -carbonsäure, ist Hr. Cropp gegenwärtig noch beschäftigt. Bei der Oxydation der α -Ketonsäure mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.1) entsteht diese Cymylcarbonsäure nur in untergeordneter Menge, vorwiegend wird dabei vielmehr dieselbe Methylisophtalsäure gebildet:



welche wir auch (diese Berichte XVIII, 1858) aus dem *p*-Xylylmethylketon erhalten haben. Diese Säure ist in Wasser nur sehr wenig löslich, sie schmilzt bei 330° C. noch nicht und lieferte bei fortgesetztem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung ein Sublimat von zarten, kleinen, weissen Nadelchen. Ich habe, entgegen der früher (l. c.) ausgesprochenen Vermuthung, heute die Ueberzeugung, dass sie

mit der von Jacobson aus der Isoxylylsäure dargestellten sogenannten β -Xylidinsäure identisch ist, und dass die von Jacobson gemachte Angabe, die Säure schmelze bei 320—330°, auf eine Verunreinigung des von ihm untersuchten Präparates zurückzuführen ist.

Endlich habe ich — um die Frage, welche Stellung der eingeführte Acetylrest den vorhandenen Seitenketten am Benzolkern gegenüber einnimmt, im einfachsten Fall zu entscheiden — in Gemeinschaft mit Hrn. Riedel die Acetylierung des Toluols ausgeführt. Wir haben constatirt, dass dabei, wenn man das wiederholt beschriebene Verfahren einhält, nur ein Keton, nämlich das Paramethylphenylmethylketon, entsteht. Allerdings wird neben diesem bei 220° C. siedenden Keton noch ein anderes, bedeutend höher siedendes, vielleicht aus mehreren Verbindungen bestehendes Product erhalten, allein dieses ist offenbar complicirter zusammengesetzt und, wie wir zu vermuthen Anlass haben, durch Einwirkung von mehreren Molekülen Acetylchlorid auf ein Molekül Toluol entstanden.

Das Paratolylmethylketon ist eine farblose, bei 220° C. constant siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w.; es besitzt einen aromatischen, entfernt an Nitrobenzol erinnernden Geruch. Bei der Oxydation mit der genügenden Menge Permanganat geht es auch in der Kälte leicht und vollständig in Terephtalsäure über.

Aus 0.761 g Keton wurden 0.911 g reine Terephtalsäure erhalten, während die theoretische Ausbeute 0.943 g verlangt.

Die Darstellung der *p*-Tolyl- α -ketonsäure aus dem Keton durch Oxydation gelingt auf keine Weise, vielmehr geht die Oxydation unter allen Umständen unter Abspaltung von Kohlensäure weiter.

Dagegen erfolgen Condensationen zu krystallisirenden Producten äusserst leicht und glatt sowohl durch Salzsäure, wie durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen, sowie der Reductionsproducte des *p*-Tolylmethylketons sind wir soeben beschäftigt.

Soweit sich aus den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen überhaupt allgemeine Schlüsse ziehen lassen, scheinen mir dieselben zunächst zweierlei Art zu sein: Einmal nämlich scheint der Acetylrest — und dem analog wohl überhaupt Säurereste — beim Eintritt in conjugirte Kohlenwasserstoffe sich wenn möglich die Parastellung zu einer Seitenkette, und in zweiter Linie die Orthostellung zu der kürzesten Seitenkette des Benzols zu wählen. Und andererseits ergeben sich nur diejenigen aromatischen

Methylketone als direct zu α -Ketonsäuren oxydirbar, in denen eine Seitenkette zur Ketonbindung in Orthostellung sich befindet. Natürlich bedarf es noch ausgedehnter Belege, um diese Schlussfolgerungen als allgemein zulässig zu rechtfertigen, und in diesem Sinne habe ich eine Reihe weiterer Untersuchungen in den verschiedensten Richtungen in Angriff genommen.

Freiburg i./Br., Februar 1886.

**56. E. Wroblewsky: Erwiderung auf O. Jacobsen's Notiz
»Zur Geschichte der Orthoxylidine«.**

(Eingegangen am 9. Februar.)

In No. 17 dieser Berichte v. J. findet sich eine Notiz von O. Jacobsen, »Zur Geschichte der Orthoxylidine« betitelt, worin der Verfasser meine Ansicht zu widerlegen sucht, dass das benachbarte Xylidin aus dem Gemisch der Xylidine, wie sie durch Reduction des nitrirten und nach Fittig gereinigten Xylols erhalten werden, mittelst der Acetylderivate dargestellt werden könne.

Aus dieser Abhandlung ist es nicht schwer, zu ersehen, dass Jacobsen seine Hauptbeweisgründe aufstellt, ohne die Einzelheiten meiner Arbeit »Ueber die isomeren Xylidine« (Ann. Chem. Pharm. 207, 91) zu berücksichtigen. So hat Verfasser übersehen, dass von mir nur die erste, beim Erhitzen des Xylidins mit Essigsäure erhaltene Portion, in welcher ich das Hofmann'sche Acetylylid erkannte, die zweite, niedrig schmelzende Portion aber nicht untersucht wurde. Diese letztere enthielt denn auch aller Wahrscheinlichkeit nach unter Anderem das Acetylderivat des Xylidins 1. 2. 4.

Dieser Umstand gerade scheint Jacobsen entgangen zu sein; darum musste ihm auch selbstredend meine Ansicht irrthümlich erscheinen. Ferner hat Jacobsen ausser Acht gelassen, dass ich das Procentverhältniss des bei 215° siedenden Xylidins, das aus dem mit Essigsäure nicht in Verbindung getretenen Rohproduct durch fractionirte Destillation abgeschieden worden war, nicht angegeben habe. Dieses führt ihn wiederum zu dem Schluss, dass die Nitrirung des Orthoxylols mit Salpetersäure, deren Resultate von Nölting und Forel mitgetheilt worden, zur Aufklärung des von mir Beobachteten nicht genüge. In Wirklichkeit verhält sich die Sache umgekehrt, um so mehr,