

664. Ad. Claus und P. Feist: Ueber α -Naphthylmethylketon.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. December.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich S. 2898 in einer Mittheilung von Pampel und Schmidt über aromatische Ketone auch ein Naphthylmethylketon mit einigen Derivaten erwähnt; da wir schon seit längerer Zeit mit einer Untersuchung über offenbar die gleiche Verbindung beschäftigt sind, so scheint es uns, auch wenn unsere Versuche eine andere Richtung verfolgen, doch geboten, eine kurze Mittheilung über dieselben und die bis jetzt erhaltenen Resultate zu geben. —

Das Keton haben wir nach der üblichen Methode in der Weise dargestellt, dass zu Aluminiumchlorid, welches mit Schwefelkohlenstoff übergossen war, nach und nach das Gemenge von berechneten Mengen Acetylchlorid und Naphtalin zugegeben wurde. Unter diesen Umständen entsteht wesentlich nur ein Keton ¹⁾, und dieses ist, wie seine Oxydation zu α -Naphtölsäure, die unten noch näher angegeben werden soll, beweist:

α -Naphthylmethylketon. Dasselbe ist im frisch destillirten Zustand eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die fast keinen Geruch besitzt und von 295—297° (uncorr.) destillirt. Durch Abkühlen unter 0° C. erstarrt das Oel, und die in der Kälte abgepresste feste Masse schmilzt bei 34° C. (uncorr.). In Wasser unlöslich, ist das Keton in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$
C	84.51	84.71 pCt.
H	5.92	5.88 »

Zur Charakterisirung des Ketons haben wir das Hydroxylamin- und das Hydrazin-Derivat dargestellt: für beide haben wir von den Angaben Pampel und Schmidt's abweichende Schmelzpunkte gefunden.

Das α -Naphthylacetoxim: $C_{10}H_7 \cdot C \cdot CH_3 \cdot NOH$, ist eine aus Alkohol schön krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt 145° (uncorr.) ist.

Eine Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Berechnet
N	8.01	7.57 pCt.

¹⁾ Wenn wirklich noch ein zweites Keton gebildet wird, so geschieht das nur in so geringen Mengen, dass dieselben bei den Reinigungsprocessen verschwinden.

Das α -Naphthylmethylketophenylhydrazin: $C_{10}H_7 \cdot C \cdot CH_3 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, bildet, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, schwach gelbroth gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 173° (uncorr.) bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechnet
N	10.93	10.77 pCt.

Die Aufgabe, welche wir unseren Untersuchungen gestellt hatten, war die, zu entscheiden, ob das α -Naphthylmethylketon zu denjenigen gemischten Ketonen gehört, welche direct zu der entsprechenden α -Ketoncarbonsäure oxydirt werden können. In der That ist das der Fall, und es gelingt, genau entsprechend den früheren Versuchen über die Oxydation des Paraxylylmethylketons u. s. w., die Darstellung der:

α -Naphthylglyoxylsäure, (α -Naphtoylameisensäure): $\alpha C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO_2H$, wenn man das α -Naphthylmethylketon in der Kälte mit der verdünnten wässrigen Lösung derjenigen Menge Kaliumpermagnats behandelt, welche sich als für die Ueberführung der Methylgruppe in die Carboxylgruppe nöthig berechnet. — Die Säure ist ein dickflüssiges Oel, das beim Abkühlen, jedoch nur sehr schwer und allmählich, zu erstarren scheint, in Wasser wenig, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Sie charakterisirt sich durch ihre verhältnissmässig geringe Beständigkeit als α -Ketoncarbonsäure und wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, ebenso wie beim Behandeln mit Permanganat in der Wärme leicht zu α -Naphtoësäure und Kohlensäure oxydirt. Die gleichen Producte werden natürlich direct auch aus dem Keton selbst durch die gleichen Oxydationsreactionen erzeugt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene α -Naphtoësäure erwies sich sofort als rein und zeigte den constanten Schmelzpunkt 160° C. (uncorr.); und damit ist auf das evidenteste der Beweis geliefert, dass unser Keton ein reines α -Naphtylderivat ist.

Von Salzen der α -Naphtoylameisensäure haben wir die folgenden bis jetzt genauer untersucht.

Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und zwar ziemlich gleich löslich in heissem, wie in kaltem Wasser; es bildet Krystallkrusten, welche $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7O_3)_2 \cdot Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	15.31	15.6 pCt.
Ca	7.56	7.71 »

Das Baryumsalz ist dem Calciumsalz in allen Stücken sehr ähnlich und enthält gleichfalls $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7O_3)_2 \cdot Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	12.75	13.14 pCt.
Ba	22.16	22.24 »

Das Silbersalz ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, der sich am Licht und beim Trocknen braun färbt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_7O_3Ag$
Ag	35.28	35.18 pCt.

Die α -Naphthylglyoxylsäure ist schon früher von Bössneck¹⁾ aus dem α -Naphthoylcyanid dargestellt worden, und von diesem Forscher wird der Schmelzpunkt der erstarrten Säure — aus der ätherischen Lösung hinterblieb sie auch als Oel — zu 113.5° C. angegeben. Da es eine wiederholt von uns gemachte Beobachtung ist, dass die durch Oxydation aus den entsprechenden Ketonen dargestellten Säuren zuerst, ehe sie durch wiederholtes Ueberführen in Salze einer gewissen Reinigung unterworfen sind, nur sehr schwer und langsam aus dem ölförmigen Zustand erstarren, so ist zu erwarten, dass unsere Säure auch in dieser Eigenschaft mit dem Präparat von Bössneck Uebereinstimmung zeigen wird. Nähere Angaben über die Salze liegen von Bössneck unseres Wissens nicht vor.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir soeben auch mit der Darstellung des Naphthyläthylketons und der Naphthylbutylketone beschäftigt sind, deren Oxydation nach den in der folgenden Notiz mitgetheilten Beobachtungen gleichfalls von Interesse werden dürfte.

Freiburg i. Br., im December 1886.

665. Ad. Claus und E. Fickert: Ueber *p*-Xylyläthylketon und seine Oxydation zu *o-m*-Dimethylbenzoylessigsäure.

(Mitgetheilt von A. Claus.)

(Eingegangen am 15. December.)

Nachdem wir durch eine Reihe von Untersuchungen²⁾ festgestellt haben, dass die directe Oxydation von alkylirten Acetophenonen zu den entsprechenden α -Ketoncarbonsäuren dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt, lag der Gedanke nahe, dass wohl auch in andern gemischten fettaromatischen Ketonen mit kohlenstoffreicheren Alkylen diese letzteren durch die Gegenwart von in Orthostellung

¹⁾ Diese Berichte XV, 3064 und XVI, 641.

²⁾ Diese Berichte XIX, 231.