

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.

zur Ketonbindung am Benzolkern gestellten Seitenketten in gleicher Weise oxydirbar würden. — In der That hat der Versuch diese Erwartung bestätigt; wenigstens haben wir auf diese Weise aus entsprechend zusammengesetzten aromatischen Aethyl- und Propylketonen β -Ketoncarbonsäuren und γ -Ketoncarbonsäuren darstellen können. — Für heute beschränken wir uns darauf, kurz über die aus dem *p*-Xylyläthylketon erhaltene β -Ketoncarbonsäure zu berichten.

Das *p*-Xylyläthylketon: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auf die gewöhnliche Weise aus *p*-Xylol und Propionylchlorid dargestellt, ist eine farblose, das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharf bitterem Geschmack, leichter als Wasser und bei 237—238° C. (uncorr.) constant siedend. — Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	81.47	81.49 pCt.
H	8.91	8.64 »

Zur Oxydation behufs Gewinnung der Ketonsäure ist es nöthig, das Kaliumpermanganat in möglichst verdünnter Lösung zur Einwirkung zu bringen. Am besten haben wir es gefunden, 16 g des Ketons mit 4 Litern Wasser in einen geräumigen Kolben zu geben und diesem Gemisch unter beständigem Umschütteln in kleinen Portionen 31.6 g Permanganat (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Keton) hinzuzufügen. Auch unter diesen Umständen wird stets ein Theil des Ketons weiter oxydirt zu Xylylcarbonsäure, während ein anderer Theil natürlich unverändert bleibt, allein es scheint überhaupt nicht möglich zu sein, einen ganz glatten Verlauf der Reaction zu erzielen, und, wie gesagt, gewinnt man nach unsern Erfahrungen unter den angegebenen Bedingungen die relativ beste Ausbeute. Das Gemenge beider Säuren, das man nach dem Entfernen des unverändert gebliebenen Ketons aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit durch Uebersäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether in der ätherischen Lösung erhält, wird am einfachsten durch Darstellung der Barytsalze getrennt: das ketonsaure Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt zuerst in schönen, grossen, glasglänzenden, prismatischen Säulen aus:

Die *p*-Xylyl- β -ketonsäure, oder besser *o*-*m*-Dimethylbenzoylessigsäure: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist in Wasser und Petroläther nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich. Man erhält sie am besten krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther; sie krystallisirt daraus in meist büschelförmig zusammengelagerten grossen Nadeln, welche bei 132° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3$
C	68.73	68.75 pCt.
H	6.80	6.25 »

Das Natriumsalz: $C_{11}H_{11}O_3 \cdot Na + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt erst aus der stark concentrirten Lösung in undeutlichen Krusten. — Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.87	7.76 pCt.

Das Calciumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2 \cdot Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in farblosen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 \cdot Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	12.99	12.9 pCt.

Die Calciumbestimmung des entwässerten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 \cdot Ca$
Ca	9.91	9.50 pCt.

Das Baryumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2 \cdot Ba + 4H_2O$, ist gleichfalls in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt, wie gesagt, in glänzenden, platten, meist säulenförmigen Prismen. — Die Krystallwasserbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 \cdot Ba + 4H_2O$
H_2O	12.54	12.12 pCt.

Das entwässerte Salz liess finden:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 \cdot Ba$
Ba	26.7	26.4 pCt.

Das Silbersalz: $C_{11}H_{11}O_3Ag$, ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, der sich am Licht bald braun färbt. Er enthält kein Krystallwasser. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	44.28	44.15 pCt.
H	3.73	3.68 »
Ag	36.32	36.12 »

Die Untersuchungen nicht nur über diese Säure und ihre Derivate, sondern auch allgemein in dem zu Beginn dieser Notiz ange deuteten Sinne werden ununterbrochen fortgesetzt. Von besonderem Interesse versprechen dabei die aus den γ -Ketoncarbonsäuren durch Reduction entstehenden Lactone zu werden.

Freiburg i. Br., December 1886.