

Monopropionyldurol bildet sich bei einstündigem Erhitzen der zur Darstellung des Di-Derivates verwendeten Substanzen im gleichen Mengenverhältniss. Es geht bei 265 — 270° C. über und schmilzt in reinem Zustande bei 79° C.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

826. Felix Muhr: Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonsäuren.

(Eingegangen am 24. December.)

Bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Esterbildung aromatischer Säuren versuchte Hr. Prof. Victor Meyer die *s*- β -Trimethylbenzoylpropionsäure mittels Jodwasserstoff zu Mesitylbuttersäure zu reduciren, fand jedoch, dass dabei eine Spaltung in Mesitylen und Bernsteinsäure eingetreten war¹⁾. Ich wurde daraufhin veranlasst, diese Erscheinung an homologen Verbindungen näher zu studiren und namentlich zu untersuchen, ob die Spaltung in den betreffenden Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure auch bei anderen Radicalen eintrete. Statt Jodwasserstoff habe ich mich bei den folgenden Versuchen der Salzsäure bedient, mit welcher die Spaltung ebenfalls gelingt. Von den zu untersuchenden Ketonsäuren waren bis jetzt, ausser der einfachsten β -Benzoylpropionsäure, in der Literatur nur die vom *m*- und *p*-Xylol, sowie vom Pseudocumol sich ableitenden homologen Säuren²⁾ beschrieben. Ich bediente mich bei der Darstellung dieser und der folgenden noch unbekanntenen Säuren der Burker'schen, von Claus (l. c.) modificirten Methode, indem ich dem betreffenden Kohlenwasserstoffe, in der achtfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, die molekulare Menge Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid hinzufügte. Die Reaction war unter schwacher Salzsäure-Entwicklung meistens nach 24stündigem Stehen beendet; bei den schwerer angreifbaren Kohlenwasserstoffen, wie Benzol und Toluol, wurde die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluss gefördert. Der Schwefelkohlenstoff, der fast Nichts gelöst enthielt, wurde nach beendigter Reaction abgegossen und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Es entstand hierbei entweder ein dickes, braunes Oel oder eine zähe Masse, die nach längerem Verreiben mit Wasser fest wurde. Um die Thonerde zu entfernen, wurde das Rohproduct mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Wasser gewaschen, dann zur Reinigung in Soda gelöst, vom Rückstande abfiltrirt und mit Salzsäure wieder aus-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1270.

²⁾ Claus, Diese Berichte 20, 1375.

gefällt. Alle diese Säuren können gut aus grossen Mengen heissen Wassers, in dem sie aber sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt werden. Was ihre Constitution anbelangt, so darf man aus analogen Reactionen ohne Zweifel schliessen, dass die an den Benzolkern tretende Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, wo dies möglich, in die Parastellung zu der oder zu einer der vorhandenen Alkylgruppen tritt.

Da die Spaltung der zuerst untersuchten *s*-Trimethylbenzoylpropionsäure (aus Mesitylen) nach fünfständigem Erhitzen mit Salzsäure auf 150° eintrat, so bediente ich mich dieser Zeit und Temperatur auch bei den folgenden Versuchen, um eine Regelmässigkeit bei gleichen Bedingungen feststellen zu können.

Die Benzoylpropionsäure gab keine Spaltung, auch nicht bei neunständigem Erhitzen auf 200° .

Die *p*-Methylbenzoylpropionsäure (aus Toluol) schmilzt bei 117° und krystallisirt in schönen, weissen Nadeln. Sie gab ebenso wenig eine Spaltung.

Die *m*-Dimethylbenzoylpropionsäure (aus *m*-Xylol) schmilzt bei 106° und krystallisirt in weissen Nadeln. Die Spaltung (2 g Säure mit 10 ccm Salzsäure) gab 1.01 g *m*-Xylol, berechnet 1.01 g.

Um den Kohlenwasserstoff nachzuweisen, wurde hier wie bei den folgenden Versuchen der Inhalt der Bombe mit Wasser verdünnt und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf überdestillirt.

Die *o*-Dimethylbenzoylpropionsäure (aus *o*-Xylol) schmilzt bei 105° und krystallisirt in sehr feinen weissen, seidenglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.

Gef. » » 69.71, » 6.94.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab nur Spuren (0.075 g) *o*-Xylol, berechnet 1.01 g:

Die von Claus bereits beschriebene *p*-Dimethylbenzoylpropionsäure (aus *p*-Xylol) schmolz ganz constant bei 62° , während Claus für sie den Schmp. 84° angiebt. Sie krystallisirt in sehr feinen weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.

Gef. » » 69.60, » 7.05.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab 0.87 g *p*-Xylol, berechnet 1.01 g.

Die schon von V. Meyer beschriebene *s*-Trimethylbenzoylpropionsäure (aus Mesitylen) schmilzt bei 106° und krystallisirt in weissen, derben Nadeln. Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab 0.86 g Mesitylen, berechnet 1.08 g.

Die *as*-Trimethylbenzoylpropionsäure (aus Pseudocumol) schmilzt bei 98° und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln. Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab 0.68 g Pseudocumol, berechnet 1.08 g.

Die Tetramethylbenzoylpropionsäure (aus Durol) schmilzt bei 117° und krystallisirt in weissen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.79, H 7.68.
Gef. » » 70.74, » 7.62.

Die Spaltung (0.6 g mit 3 ccm Salzsäure) ergab 0.26 g Durol, berechnet 0.33 g Durol.

Die Pentamethylbenzoylpropionsäure krystallisirt in sehr feinen, weissen Blättchen und schmilzt bei 104°. Die Spaltung (0.1 g mit 0.5 ccm Salzsäure) ergab 0.04 g Pentamethylbenzol, berechnet 0.06 g Pentamethylbenzol.

Die Aethylbenzoylpropionsäure schmilzt bei 90 g und krystallisirt in sehr feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.
Gef. » » 70.16, » 6.92.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab nur Spuren von Aethylbenzol und auch bei neunstündigem Erhitzen auf 200° nur unbestimmbare Mengen.

Die *o*-Methyläthylbenzoylpropionsäure schmilzt bei 78° und krystallisirt in sehr langen, feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 71.79, H 7.69.
Gef. » » 71.20, » 7.35.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab nur unbestimmbare Mengen Methyläthylbenzol auch bei neunstündigem Erhitzen auf 200°.

Die Isopropylbenzoylpropionsäure (aus Cumol) schmilzt bei 72° und krystallisirt in schönen weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 70.90, H 7.27.
Gef. » » 70.37, » 6.99.

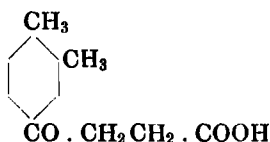
Die Spaltung ergab auch bei neunstündigem Erhitzen auf 200° nur unbestimmbare Mengen Kohlenwasserstoff.

Die *p*-Methylisopropylbenzoylpropionsäure (aus Cymol) schmilzt bei 70° und krystallisirt in weissen Blättchen; die Krystalle sind nicht so schön, wie die der früher beschriebenen Säuren. Die Spaltung (0.7 g mit 3.5 ccm Salzsäure) ergab bei neunstündigem Erhitzen auf 200° 0.25 g Cymol, berechnet 0.40 g Cymol.

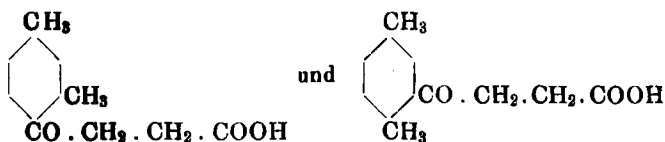
Schlussresultate.

Betrachtet man diese Resultate, so lässt sich eine Regelmässigkeit im Eintreten der Spaltung erkennen. Bei denjenigen der angeführten Säuren, bei denen die Zersetzung in den betreffenden Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure gelang, findet man, dass die das Carboxyl enthaltende Seitenkette neben einer oder zwischen zwei Alkylgruppen steht; die Säuren, bei denen das nicht der Fall ist, werden nicht, oder nur in ganz geringem Masse gespalten. Am auf-

fallendsten zeigt sich diese Erscheinung bei den drei Dimethylbenzoylpropionsäuren. So spaltet die vom *o*-Xylol sich ableitende Säure, welcher die folgende Constitution zukommt,



sich nur in ganz geringem Maasse, während die vom *m*- und *p*-Xylol derivirenden Säuren von der folgenden Constitution:



beinahe die berechnete Menge Xylol ergaben.

In allen Fällen zeigt sich, dass die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ viel fester an den Benzolkern gebunden ist, wenn keine Alkylgruppe neben ihr steht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

627. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure.

(Eingegangen am 24. December.)

Zwei Gründe haben mich veranlasst, über die Esterificirung von Säuren mittels alkoholischer Salzsäure einige Versuche anzustellen. Einmal liess es eine Untersuchung über den zeitlichen Verlauf der Umwandlung von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper, die Hr. R. U. Reinders auf meine Veranlassung gegenwärtig ausführt, wünschenswerth erscheinen, die katalytische Wirkung der alkoholischen Salzsäure auch an einem anderen Beispiel zu studiren. Dann aber drängte es mich auch, angesichts der merkwürdigen Entdeckung von V. Meyer und Sudborough, dass *o-o*-substituirt aromatische Säuren sich alkoholischer Salzsäure gegenüber intact oder doch nur schwer angreifbar erweisen, mir durch Versuche eine Vorstellung von der Wirkung der alkoholischen Salzsäure zu bilden.

Ich habe oben von einer katalytischen Wirkung der Salzsäure gesprochen. Im Grossen und Ganzen spielt auch thatsächlich die Salzsäure bei der Esterificirung nur die Rolle eines Katalysators; sie beschleunigt nur die Reaction. Wenn wir unter den Verhältnissen,