

Über die Oxydation von Ketonen vermittelt Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung

(II. Abhandlung)

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1890.)

Oxydation von Acetophenon zu Benzoylameisensäure.

In Fortsetzung der im Titel erwähnten Arbeit¹ schien es mir zunächst von Interesse, das einfachste aromatische Keton, Methylphenylketon, einer Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat zu unterwerfen, um die diesbezüglichen Angaben von A. Peter und K. Buchka, dass sich unter diesen Umständen absolut keine Benzoylameisensäure bilde, entweder bestätigen oder widerlegen zu können.

Nachdem nämlich A. Peter² schon vor fünf Jahren gelegentlich seiner Überführung des Acetothiënon's zu Thiënylglyoxylsäure durch kalisches Permanganat die analoge Oxydation des Acetophenons zu Benzoylameisensäure mit negativem Erfolge versucht hatte, wiederholten Claus und Strohmenger³ denselben Versuch mit Kaliumpermanganat in neutraler⁴ Lösung,

¹ Monatshefte für Chemie, X., 1889, 770.

² Berichte XVIII, 539.

³ Berichte XIX, 230.

⁴ Da Claus in seiner neuesten Publication „Journal f. prakt. Chemie“, 41, zur Oxydation des Aceto-*p*-Xylols alkalisches Kaliumpermanganat verwendet, lässt sich nicht genau entscheiden, ob Claus seine später citirte Oxydationsregel auch für die Gegenwart von freiem Alkali für gültig ansieht

ohne jedoch die Ketonsäure nachweisen zu können. Ihre Angabe fand ich bestätigt, als ich das Acetophenon unter denselben Bedingungen oxydirte.

Später untersuchte K. Buchka¹ diese Oxydation unter Anwendung von Kaliumpermanganat in sehr stark verdünnter alkalischer Lösung, konnte jedoch die erwartete Säure, auch als er statt Ätzkali Baryumhydroxyd anwandte, nicht erhalten und behauptete sonach, dass das Acetophenon unter diesen Bedingungen unmittelbar in Benzoësäure übergeführt wird.

In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes zeigten K. Buchka und P. H. Irish,² dass es gelingt, das Acetophenon mittels alkalischen Kaliumferricyanids zu Benzoylameisensäure zu oxydiren. Ihre Erklärung für diesen Process geht dahin, „dass die bei mehrtägiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon entstehende Ketonsäure nicht direct durch Oxydation desselben entstehe, sondern, dass auf Grund der nachgewiesenen Beständigkeit der Phenylglyoxylsäure das Acetophenon gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten und der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd, das unter den Zersetzungsproducten des Acetophenons nachgewiesen wurde, die Methylgruppe aber zu Kohlensäure oxydirt wird; dass der entstandene Benzaldehyd sodann zum grossen Theile weiter zu Benzoësäure oxydirt wird, ein kleiner Theil aber und noch unverändertes Acetophenon unter Anlagerung von Blausäure, beziehungsweise Cyankalium, sich mit einander verbinden.“ Die Analysen der gewonnenen Zwischenproducte, die erst durch weitere Spaltung zu der Benzoylameisensäure führen, bestätigen jedoch nicht diese Erklärung. Die Reaction wurde nicht quantitativ verfolgt, und nur eine geringe Ausbeute erzielt.

Bei meinen weiter unten beschriebenen Versuchen konnte ich die Bildung der Benzoylameisensäure nachweisen, und zwar

oder nicht. Aus der Fassung des Satzes: „dass Acetophenon durch Permanganat unter keinen Umständen zur Glyoxylsäure oxydirt werden kann“ (Journal 41, 400), könnte man allerdings schliessen, dass ein Versuch einer solchen Oxydation auch bei Gegenwart von freiem Alkali ausgeführt wurde.

¹ Berichte XX, 388.

² Berichte XX, 389.

in relativ so guter Ausbeute, dass dieses Verfahren direct als eine Darstellungsmethode benützt werden kann. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen dem Verfahren Peter's und Buchka's und dem von mir benützten Wege scheint mir darin zu bestehen, dass die genannten Chemiker die gesammten Flüssigkeiten sofort aufeinander reagiren liessen, während bei meinem durch Eiskühlung unterstützten Verfahren dadurch, dass das Keton stets im Überschusse blieb, die weitere Oxydation der gebildeten Ketoncarbonsäure, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch bedeutend eingeschränkt wurde.

Oxydation des Acetophenons.

Zu je 12 g im Wasser suspendirten Acetophenons, welches aus einem Kahlbäum'schen Präparate durch fractionirte Destillation gewonnen wurde (Sp. 198—200°), wurde allmählig eine Lösung von 32 g Kaliumpermanganat und 12 g Ätzkali in 1 l Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter öfterem Umschütteln des Reactionsgemisches zufließen gelassen. Dem Mengenverhältnisse war die Gleichung:



zu Grunde gelegt.

Nach Beendigung der Operation, die unter guter Eiskühlung¹ vorgenommen wurde, vergingen noch 3—4 Stunden, bis die grüne Färbung des Manganates verschwunden und die Flüssigkeit farblos war. Die vom ausgeschiedenen Braunstein getrennte Lösung, die durch den Geruch noch unzersetztes Acetophenon verrieth, wurde nach der Neutralisation mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingeengt.

Die hinreichend abgedampfte Lösung wurde behufs Entfernung des Acetophenons mit Äther einigemal ausgeschüttelt, hierauf von dem in Lösung gehaltenen Äther durch Erwärmen befreit, um nach Zusatz von Schwefelsäure die gebildete, im Wasser schwer lösliche Benzoësäure grösstentheils abcheiden

¹ Es wurde nicht nur von Aussen durch Eis gekühlt, sondern es wurden auch von Zeit zu Zeit in die Flasche, die das Keton und das zufließende alkalische Permanganat enthielt, Eisstücke eingetragen.

zu können. Nach dieser durch Filtration grösstentheils bewirkten Entfernung der Benzoësäure wurde die Flüssigkeit mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Benzoësäure wurde als solche durch ihren Schmelzpunkt (120° C.) und die charakteristische Farbe ihres Ferrisalzes erkannt.

Benzoylameisensäure.

Die im Wasserbade vom Äther befreiten Auszüge gaben intensiv die von Claisen angegebene, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und thiophenhältigem Benzol entstehende Rothfärbung, ferner einen gelben krystallinischen Niederschlag mit Phenylhydrazinchlorid, wodurch die Gegenwart der Ketonensäure nachgewiesen erscheint. Da aber noch Benzoësäure zugegen war, so benützte ich zur weiteren Reinigung die Löslichkeit der Benzoësäure in Schwefelkohlenstoff, welcher nur Spuren der Ketonensäure aufzunehmen vermag. Zu diesem Zwecke wurde der Ätherrückstand im Wasser aufgenommen und einigemal mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung, vom Schwefelkohlenstoffe mittelst eines Luftstromes befreit, hinterliess im Vacuum über Schwefelsäure einen Rückstand, der strahligkrystallinisch erstarrte. Die so gewonnene Säure zeigte alle Eigenthümlichkeiten bezüglich des Schmelzpunktes, die Claisen¹ bei der von ihm durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzoylcyanid dargestellten Phenylglyoxylsäure beobachtete: Beginn des Erweichens $50-60^{\circ}$, Schmelzpunkt $60-62^{\circ}$. Dass die vorliegende Säure rein war, bewies die im Bleichromatrohre ausgeführte Verbrennung:

0.2624 *gr* Substanz gaben 0.0964 *g* H₂O und 0.6142 *g* CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₆ O ₃
Wasserstoff	4.09	4.0
Kohlenstoff	63.89	64.0

In weiterer Übereinstimmung mit den Angaben Claisen's fand ich den Schmelzpunkt der aus dem Baryumsalze isolirten Säure bei 65° .

¹ Berichte X. 844.

Behufs Bestimmung der Ausbeute wurde die aus 12 g Acetophenon gewonnene Säure gewogen und betrug 3·02 g, entsprechend 20% der theoretischen Menge mit Vernachlässigung des unzersetzten und zurückgewonnenen Acetophenons. Bei einem zweiten Versuche, ebenfalls von 12 g Keton ausgehend, wurde das Gewicht der gefällten Phenylhydrazon-Benzoylameisensäure als 5·5 g bestimmt, entsprechend 3·4 g Ketonsäure und einer 22%-igen Ausbeute.

Zur weiteren Identificierung der Säure wurde das Baryumsalz und das Phenylhydrazon dargestellt und analysirt.

Benzoylameisensaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Neutralisirung einer wässrigen Säurelösung mittels Baryumcarbonates in der Wärme. Das Filtrat schied beim Einengen das Salz in Form kleiner Krystalle ab, die in Übereinstimmung mit der Angabe Claisen's als krystallwasserfrei sich erwiesen.

0·5380 g des zwischen Filtrirpapier rasch getrockneten Salzes verloren bei 100° C. 0·0005 g von ihrem Gewichte, entsprechend einem Verluste von 0·09%.

Die weitere Analyse ergab:

- I. 0·386 g des mit geschmolzenem, hierauf gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ gemengten, bei 100° C. getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung im Bleichromatrohre 0·0753 g H_2O und 0·6265 g CO_2 .
- II. 0·6083 g des getrockneten Salzes gaben 0·3298 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_5 \cdot CO \cdot COO)_2 Ba$
	I.	II.	
Wasserstoff . .	2·17	—	2·29
Kohlenstoff . .	44·27	—	44·13
Baryum	—	31·87	31·52

Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure.

Dieses Condensationsproduct wurde durch Fällung der wässrigen Lösung der Säure mit Phenylhydrazinacetat als ein gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus Essigsäure

in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkte 153—154°, übereinstimmend mit der Angabe Elbers's,¹ auskrystallisirte.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·2205 g gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·0975 g H₂O und 0·5552 g CO₂.
 II. 0·2447 g gaben 0·1115 g H₂O und 0·6305 g CO₂.
 III. 0·3120 g lieferten bei der Bestimmung nach Dum a s 31·8 cm³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 754·4 mm Barometerstand, entsprechend 0·0366 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂
	I.	II.	III.	
Wasserstoff . . .	4·89	5·06	—	5·01
Kohlenstoff . . .	70·34	70·24	—	69·9
Stickstoff	—	—	11·73	11·66

Der zweifellose Nachweis der Benzoylameisensäure durch Oxydation des Acetophenons mit kalischem Permanganat macht in erster Linie die von Claus neuerdings wiederholte Behauptung,² „dass das Acetophenon unter keinen Umständen durch Kaliumpermanganat zu Glyoxylsäure oxydirt werden könne“, hinfällig. Ebenso ist die eingangs erwähnte Erklärung Buchka's und Irish's, dass das Acetophenon bei der Oxydation gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten wird, unhaltbar.

Es liegt nun nahe, zu untersuchen, ob das von Claus aufgestellte Gesetz³: „Wenn die fettaromatischen Ketone einen Alkylrest in Orthostellung zur Ketonbindung am Benzolkern angelagert enthalten, dann können dieselben unter geeigneten Umständen zu Ketoncarbonsäuren werden oxydirt“ bei Anwendung von alkalischem Permanganat nicht als zu eng gefasst erscheint.

Der Verlauf der Oxydation des Acetophenons, wie er hier beschrieben wurde, lässt erwarten, dass auch andere halbaromatische Ketone, die nach Claus mit neutralem Kaliumpermanganat in die entsprechenden α -Ketonensäuren nicht über-

¹ Annalen, B. 227, 342.

² Journal f. prakt. Chemie, 41, 400.

³ Ibidem, 41, 399.

geführt werden konnten, mit alkalischem Kaliumpermanganat zu solchen Säuren sich werden oxydiren lassen.

Es wird weiterhin zu prüfen sein, ob auch, wie es bei Anwendung von neutralem Kaliumpermanganat von Claus¹ constatirt wurde, bloss die nicht condensirbaren halbaromatischen Ketone des Überganges zu den entsprechenden Derivaten der Benzoylameisensäure fähig sind, oder ob diese Fähigkeit nicht auch den anderen, condensirbaren, Ketonen dieser Classe zukommt. Zu solchen Versuchen ist umsomehr Anlass geboten, als Buchka und Irish² das *p*-Methyltolylketon, von welchem ausgehend Claus und Riedel³ zwei verschiedene Condensationsproducte dargestellt haben, durch alkalisches Kaliumferrieyanid in *p*-Tolylglyoxylsäure zu überführen vermochten, obwohl Claus und Riedel⁴ durch neutrales Kaliumpermanganat nur *p*-Tolylsäure, respective Terephthalsäure, gewinnen konnten.

Die geringe Ausbeute, die Buchka und Irish, wie bereits erwähnt wurde, bei der Oxydation von Acetophenon zu Phenylglyoxylsäure constatiren konnten, lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass alle durch alkalisches Kaliumferrieyanid aus Ketonen darstellbaren Ketocarbonsäuren sich durch alkalisches Kaliumpermanganat in besserer Ausbeute werden gewinnen lassen. Diesbezügliche Versuche behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Der von Buchka und Irish auf Grund ihrer Arbeiten ausgesprochene Schluss⁵ aber, dass „alle gemischten aromatischen Ketone, wie die entsprechenden Verbindungen der Thiophenreihe bei der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels in die entsprechenden α -Ketocarbonsäuren überführbar sind“, muss schon jetzt eine weitere Verallgemeinerung erfahren, da durch die von mir ausgeführte Überführung des Pinakolins in Trimethylbrenztraubensäure nachgewiesen ist, dass analoge Oxydationsprocesse auch bei gewissen aliphatischen Ketonen stattfinden können.

¹ Journal f. prakt. Chemie, 41, 399.

² Berichte XX, 1762.

³ Journal f. prakt. Chemie, 41, 404.

⁴ Ibidem, 41, 401.

⁵ Berichte XX, 1766.