

ammonium und ein braungefärbtes, schweres, bromhaltiges Oel, welches ungemein stechend riecht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl die Verbindung  $C_8H_{15}N$ , als auch das Hydramid bei 10—15stündigem Erhitzen auf 250—270° neben grossen Mengen eines braunen Harzes ein schwach gelbgefärbtes, alkalisch reagirendes Oel von eigenthümlichem Geruch liefert. Nebenbei bildet sich ein ammoniakalisch riechendes Gas, das beim Oeffnen der Einschmelzröhre entweicht und mit leuchtender Flamme brennt. Wird die ölige Basis in trocknem Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so fällt ein weisses Salz aus, das perlglänzende Blättchen darstellt, aber an der Luft rasch zerfliesst. Eine genauere Untersuchung dieser Basis ist wegen der geringen Menge, in welcher sie selbst bei lang fortgesetztem Erhitzen entsteht, sehr erschwert.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 22. Juli 1881.

**322. Ludwig Roser: Synthese von Ketonsäuren. Ueber die Paratoluylcarbonsäure.**

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit brachte ich eine Mittheilung über eine neue Synthese von Ketonsäuren.<sup>1)</sup> Von den dort angeführten Säuren, die durch Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther auf aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink dargestellt wurden, und von denen ich damals nur ganz geringe Mengen erhalten konnte, habe ich nun die aus Toluol und dem Chlorid erhaltene Toluylcarbonsäure in grösserer Menge darstellen können und untersucht.

Zu der Darstellung<sup>2)</sup> des Chloroxalsäureamyläthers habe ich noch zu bemerken, dass durch Durchleiten eines trocknen Kohlensäurestromes während der Destillation das Phosphoroxychlorid völlig entfernt werden konnte.

Zu einem Gemische von 50 g des Chloroxalsäureamyläthers und 60 g reinen Toluols wurden in einem Zeitraume von  $\frac{1}{2}$  Stunde 35 g Aluminiumchlorid gegeben, dann noch 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung nur noch schwach war. Nach dem Eingießen der dicken Flüssigkeit in gut gekühltes Wasser wurde das aufschwimmende Oel abgehoben, einigemale mit salzaurem Wasser ausgeschüttelt und dann gleich destillirt. Nachdem etwas

<sup>1)</sup> L. Roser, diese Berichte XIV, 940.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst.

Wasser und Toluol übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 260°, dann langsam bis über 360°. Die ganze Fraktion, die den Amyläther der Toluylcabonsäure enthielt, verseifte sich beim Eingießen in heißes alkoholisches Kali. Nach dem Verdampfen des Alkohols, Aufnehmen mit Wasser, Filtriren, Reinigen durch Ausschütteln mit Aether schieden sich beim Ansäuern mit Salzsäure 15 g der gelbgefärbten Säure als Öl ab, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zum grössten Theil erstarrte. Dasselbe löste sich in Ligroin nach längerem Kochen, beim Erkalten krystallisierten aus der Lösung grosse, flache Nadeln, die nach öfterem Umkrystallisiren farblos wurden. Ihr Schmelzpunkt war nicht scharf, die Substanz wurde von 80° an weich und war bei 99° völlig geschmolzen. Die Säure löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Beim Stehen im luftleeren gemachten Exsiccator zur Entfernung des noch anhaftenden Ligroins oder an der Luft wurden die Krystalle bald klebrig, nach 4—5 Tagen waren sie zum Theil in Oeltröpfchen verwandelt, die sich später mit weissen Krystallflocken überzogen; letztere zeigten einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt von 140°, beim Schmelzen zersetzen sie sich. Diese Unbeständigkeit der Toluylcabonsäure liess ihre Elementaranalyse ungenau ausfallen, die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
C	67.23	65.85 pCt.
H	5.21	4.88 -

Das Baryumsalz der Säure fiel aus seiner concentrirten, wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in sehr feinen, perlmutterglänzenden Nadeln aus.

Gefunden in der bei 100° getrockneten Substanz Ba = 29.40 pCt., berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> Ba = 29.59 pCt.

Das Silbersalz, durch Kochen der Säure in wässriger Lösung mit Silberoxyd erhalten, war in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich und konnte durch Umkristallisiren in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten werden.

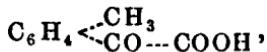
	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Ag
Ag	39.63	39.85 pCt.

Zur Bestimmung der Stellung, in welche die Gruppe ---CO---COOH zur Methylgruppe getreten war, oxydierte ich die Säure mit übermangan-saurem Kalium, indem ich von der Chamäleonlösung so lange zu der erhitzen, wässrigen Lösung der Säure hinzufügten ließ, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach dem Abfiltriren krystallisierten weisse Nadeln aus, die den Schmelzpunkt der Paratoluylsäure 178° zeigten und über dieser Temperatur leicht sublimirten. Zum Beweise der Identität mit der Paratoluylsäure wurde das für dieselbe charakteristische Calciumsalz dargestellt, dasselbe stimmte in Löslichkeit in Wasser und Krystallform mit dem des paratoluylsauren Calciums überein.

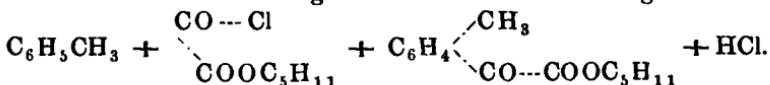
Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Ca, 8H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	14.74	14.83 pCt.
Ca	12.91	12.90 -

Die erhaltene Ketonsäure ist also die Paratoluylcarbonsäure,



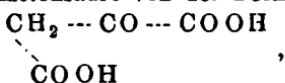
die Reaktion ihrer Darstellung verläuft nach der Gleichung:



Baeyer veröffentlichte<sup>1)</sup> zuerst die eigenthümliche Farbenreaktion die das Isatin, das Anhydrid der Orthoamidobenzoylcarbonsäure oder die Orthoamidophenylglyoxylsäure mit concentrirter Schwefelsäure und Benzol zeigte.

Kurz darauf bemerkte Claisen<sup>2)</sup>, dass diese Reaktion eine allgemeine sei für Derivate der Phenylglyoxylsäure. Aehnliche Reaktion zeigt auch die Paratoluylcarbonsäure: in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Benzol versetzt, wird die Flüssigkeit tiefroth, dann blauviolett; beim Verdünnen mit Wasser nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Benzols fällt ein rothes Pulver aus, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und Seide rosa färbt.

Der Chloroxalsäureamyläther mit Aluminiumchlorid wirkt auch auf Fettsäureäther ein. Versucht wurde die Einwirkung auf Essigäther. Es gelang eine ölige Säure zu eliminiren, die nicht zum Kry stallisiren zu bringen war; sie wurde durch Auflösen in Ligroin und Verdunsten des Lösungsmittels gereinigt. Wenn die Reaktion in der gewünschten Weise verlief, so ist die erhaltene Säure eine der Brenztraubensäure ähnliche Ketonsäure von der Formel



sie würde dann mit nascirendem Wasserstoff leicht in Aepfelsäure übergehen.

Mit der Untersuchung dieser Säure bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Stuttgart, chemisches Laboratorium des Polytechnikums, den 22. Juli 1881.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte XII, 1811.

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte XII, 1505.