

der Amidophenylvaleriansäure mit Essigsäureanhydrid nur eine acetylirte Säure, die bei 151° schmilzt und bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid wurde unter intensiver Röthung ein Reactionsproduct erhalten, welches sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln als unlöslich erwies.

In einer früheren Mittheilung haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass die Orthoamidocinnamencylacrylsäure bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Chinolin übergeht,¹⁾ neuerdings haben wir beobachtet, dass diese Base sich auch beim starken Erhitzen der Amidosäure und ihres Acetylervales bildet, und wir konnten uns ferner auch davon überzeugen, dass die sämmtlichen in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Abkömmlinge der Orthoamidocinnamencylacrylsäure beim Ueberhitzen sich vollständig unter starker Gasentbindung zersetzen und dabei ausnahmslos geringe Mengen von Basen der Chinolinreihe liefern, welche sich aus den in alkalischem Wasser suspendirten Schmelzproducten mit Wasserdampf abtreiben lassen. Wir haben diese Basen deshalb nicht weiter untersucht, weil sie in zu geringer Menge entstehen.

Aachen, den 6. Februar 1887.

85. K. Buchka und P. H. Irish: Ueber die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Das Verhalten der Ketone bei der Einwirkung oxydirender Mittel ist bekanntlich zuerst von Popoff untersucht und sind von demselben gewisse Regeln aufgestellt worden, nach welchen die Oxydation dieser Verbindungen verläuft. So fand der genannte Forscher u. A., dass die gemischten Ketone, in welchen ein aromatischer Rest und ein fettes Alkoholradical mit der Carbonylgruppe vereinigt sind, derart oxydiert werden, dass das Carbonyl mit dem aromatischen Reste verbunden bleibt, während das fette Alkoholradical abgespalten und für sich weiter oxydiert wird. Aus dem Phenylmethylketon oder Acetophenon z. B. erhielt Popoff beim Erhitzen mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure Benzoësäure und Kohlensäure nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2334.

Bei meinen vor 10 Jahren ausgeführten Versuchen, die jener Zeit noch nicht bekannte Benzoylameisensäure oder Phenylglyoxylsäure darzustellen, hatte ich Gelegenheit, mich von der Richtigkeit der angeführten Popoff'schen Regel bezüglich des Acetophenons zu überzeugen. Denn als ich die Oxydation des Acetophenons statt wie Popoff bei höherer Temperatur und in saurer Lösung unter starker Abkühlung und in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium vornahm, erhielt ich gleichfalls nur Benzoësäure, nicht aber die erwartete Ketonsäure¹⁾.

Ueber gleiche Versuche mit negativem Erfolge berichteten dann später A. Peter²⁾ sowie A. Claus und Strommenger³⁾.

Durch die Untersuchungen der letzgenannten Forscher ist indessen gleichzeitig ermittelt worden, dass gewisse andere gemischte Ketone durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können. Peter⁴⁾ erhielt auf diese Weise aus dem Acetothiēnon, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_3$, die β -Thienylglyoxylsäure, $C_4H_3S \cdot CO \cdot COOH$; und von Claus und seinen Schülern wurde durch eine Reihe von Versuchen⁵⁾ nachgewiesen, dass »die direkte Oxydation von alkylierten Acetophenonen dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt«.

Unter diesen Umständen, besonders aber auch im Hinblick auf die glatt verlaufende Oxydation des dem Acetophenon so ähnlichen Acetothiēnons hielt ich es nicht für unmöglich, dass es bei Anwendung eines andern, gelinde wirkenden Oxydationsmittels doch vielleicht noch gelingen möchte, die lange angestrebte Ueberführung des Acetophenons in die Phenylglyoxylsäure zu verwirklichen. Die Erreichung dieses Ziels mochte um so mehr möglich erscheinen, als die Phenylglyoxylsäure selbst, wie schon Claisen angiebt, gegen oxydirende Mittel verhältnissmässig beständig erscheint. Z. B. führt verdünnte siedende Salpetersäure dieselbe erst allmählich in Benzoësäure über; und eine Lösung ihres Kaliumsalzes wird nach Zusatz von Kaliumpermanganatlösung nur langsam bei fortgesetztem Kochen oder nach längerem Stehen entfärbt⁶⁾. Wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte, war das phenylglyoxylsäure Kalium nach vierzehntägigem Stehen mit einer Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur nahezu völlig

¹⁾ Meine Inaug. Dissertation. Göttingen 1877 p. 28.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 539.

³⁾ Diese Berichte XIX, 230.

⁴⁾ a. a. O. p. 537.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1856, XIX, 238 und 3182.

⁶⁾ Diese Berichte X, 631 und 632.

unverändert geblieben. Wenn daher bei der Einwirkung eines geeigneten Oxydationsmittels das Acetophenon zunächst in der Weise oxydiert wurde, dass sich die Methylgruppe in die Carboxylgruppe umwandelt, so stand auch nicht zu befürchten, dass die auf diesem Wege zuerst erhaltene Ketonsäure sich schnell weiter zu Benzoësäure oxydiren würde.

Nachdem ich mich nochmals davon überzeugt hatte, dass Kaliumpermanganat selbst in sehr stark verdünnter alkalischer Lösung, auch bei Anwendung von Barytwasser statt des Aetzkalis, das Acetophenon unmittelbar in Benzoësäure überführt, und nachdem auch ein Versuch, die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken, erfolglos geblieben war, wählte ich als Oxydationsmittel eine alkalische Lösung von Ferricyankalium.

In der That wird das Acetophenon unter den sogleich mitzutheilenden Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell von der alkalischen Lösung des rothen Blutlaugensalzes angegriffen, und wenn man nach mehrtätigem Stehen die Lösung ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so gelingt es leicht, nach dem Verdunsten des Aethers in dem erhaltenen Rohproducte die Phenylglyoxylsäure mit Hülfe der schönen von Claisen¹⁾ angegebenen Reaction — Rothfärbung beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol — nachzuweisen.

Die nahe liegende Annahme, dass somit in dem Ferricyankalium das Mittel gefunden sei, das Acetophenon zu Phenylglyoxylsäure zu oxydiren, und dass diese Reaction vielleicht zur bequemen Darstellung dieser Säure zu verwenden sei — der Handelspreis des Acetophenons ist seit wenigen Monaten um etwa 50 pCt. gefallen — erwies sich indessen wider Erwarten als irrig. Die Phenylglyoxylsäure entsteht einmal in nicht sehr reichlicher Menge — auch hier ist das Hauptproduct wieder Benzoësäure — und ferner muss man aus unten zu entwickelnden Gründen annehmen, dass die Phenylglyoxylsäure erst in zweiter Reihe aus einem zunächst entstehenden stickstoffhaltigen Condensationsproduct gebildet wird.

Wenn nun auch die in Gemeinschaft mit Hrn. P. H. Irish ausgeführte Untersuchung zu einem Abschlusse noch nicht geführt hat, und insonderheit von der Aufstellung sicher begründeter Constitutionsformeln für die sogleich zu beschreibenden Verbindungen vorläufig noch abgesehen werden muss; so will ich doch nicht zögern, durch die Mittheilung der bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchung uns die ungestörte Beendigung derselben zu sichern.

¹⁾ Diese Berichte X, 1505.

Einwirkung des Kaliumferricyanides auf das Acetophenon.

Wenn man zu einer alkalischen, nicht zu verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz Acetophenon unter häufigem Umschütteln hinzufügt, so beginnt alsbald die Flüssigkeit freiwillig sich zu erwärmen, und indem sie sich gleichzeitig dunkel färbt, feine gelbliche Nadelchen auszuscheiden. Nach vielfachen Versuchen erwies sich die Anwendung folgender Mengenverhältnisse für die Gewinnung des hierbei entstehenden Körpers am zweckmässigsten.

50 g Ferricyankalium und 5 g Aetzkali werden zusammen in einem halben Liter Wasser gelöst und mit 3 g Acetophenon versetzt. Nach etwa 12 Stunden wird der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man den neuen Körper in farblosen, verfilzten, feinen Nadelchen, welche beim Erhitzen sich ohne zu schmelzen langsam zersetzen. Die Ausbeute an diesem Körper ist auch unter den angeführten Versuchsbedingungen eine nicht sehr befriedigende; man erhält aus je 3 g Acetophenon ungefähr 0.3—0.4 g des ungereinigten Rohproductes, was einer Ausbeute von 10—13 pCt. vom angewandten Acetophenon entsprechen würde. Indessen ist das Rohproduct stets noch mit Eisenhydroxyd verunreinigt, und ist daher die Ausbeute an reiner Verbindung eine noch schlechtere zu nennen. Der alkalischen von dem festen Körper abfiltrirten Lösung lässt sich durch Ausschütteln mit Aether eine geringe Menge unveränderten Acetophenons sowie wechselnde Mengen von Benzaldehyd, der deutlich nachweisbar war, entziehen. Wird sodann die Lösung angesäuert und wiederum mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein reichlicher Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus Benzoësäure besteht und nur geringe Mengen einer unten beschriebenen neuen Säure enthält. Neben der Benzoësäure die erwähnte neue Säure in einer zur Analyse hinreichenden Menge zu gewinnen, gelang bisher nicht; ebenso findet sich nach nur 12 stündiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon keine Phenylglyoxylsäure in dem sauren Rückstande. Wenn man aber die alkalische Lösung des rothen Blutlaugensalzes mehrere Tage hindurch auf das Acetophenon einwirken lässt, so zeigt das in der beschriebenen Weise isolirte Säuregemisch auf das Deutlichste die Claisen'sche Reaction der Phenylglyoxylsäure mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol. Es hat sich mithin unter diesen Umständen eine allerdings nicht sehr beträchtliche Menge von Phenylglyoxylsäure gebildet.

Der bei nur zwölfstündiger Einwirkung des Ferricyankaliums auf das Acetophenon nächst der Benzoësäure als Hauptproduct entstehende feste Körper besitzt keine sauren Eigenschaften und zeigt eine sehr

charakteristische und scharfe Reaction. Wird derselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so geht er schon in der Kälte mit prachtvoll violettrother Farbe in Lösung, eine Reaction, welche an das Verhalten der Benzilsäure unter den gleichen Bedingungen erinnert. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die rothe Farbe wieder, und beim Schütteln der verdünnten schwefelsauren Lösung mit Benzol bleibt dieses farblos, während der aus Phenylglyoxylsäure und thiophenhaltigem Benzol entstehende Farbstoff bekanntlich nach dem Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser von überschüssigem Benzol mit rother Farbe gelöst wird. Dieses verschiedene Verhalten gestattet daher auch die kleinsten Mengen des neuen Körpers von der Phenylglyoxylsäure und ihren Abkömmlingen zu unterscheiden. Concentrirtre Salzsäure und Salpetersäure lösen die neue Verbindung gleichfalls mit rother Farbe auf.

Die Analyse dieses Körpers ergab unerwarteter Weise, dass der selbe stickstoffhaltig ist und dass ihm die Formel $C_{16}H_{15}NO_2$ zukommt.

	Gefunden					Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	76.53	75.55	76.08	—	—	75.88 pCt.
H	5.58	6.18	5.91	—	—	5.93 »
N	—	—	—	5.47	5.71	5.53 »

Verhalten des Körpers $C_{16}H_{15}NO_2$ beim Erhitzen mit Kalilauge.

Beim Erhitzen der genannten Verbindung mit verdünnter wässriger Kalilauge wird Ammoniak abgespalten und das Kaliumsalz einer neuen Säure gebildet, welche durch stärkere Säuren aus dem Kaliumsalze freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt zunächst als ein schwach gelblich gefärbtes Oel hinterbleibt, das über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrt. Schmelzpunkt 99—101° (uncorr.). Diese Säure löst sich wie alle ihre Salze in concentrirter Schwefelsäure gleichfalls mit prachtvoller violettrother Farbe auf.

Die freie Säure wurde bisher nicht analysirt; dahingegen ergab die Analyse des aus Alkohol in feinen Nadelchen krystallisirenden Kaliumsalzes nach dem Trocknen bei 100°:

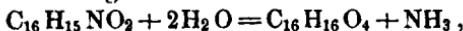
Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4K$
K 12.71	12.63 pCt.

Das Baryumsalz krystallisiert gleichfalls in sehr schönen, feinen, concentrisch vereinigten Nadelchen und enthält $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser:

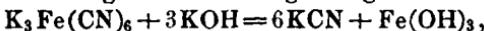
Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{15}O_4)_2Ba + 3\frac{1}{2}$ aq.
H_2O 8.50	8.49 pCt
Ba 18.59	18.46 »

Das Baryumsalz ist also schon durch seinen Krystallwassergehalt von dem phenylglyoxylsäuren Baryum unterschieden.

Die beschriebene Säure ist mithin aus dem stickstoffhaltigen Körper nach folgender Gleichung entstanden:



und es ergiebt sich daraus, dass die stickstoffhaltige Verbindung das Nitril der neuen Säure ist. Es hat daher eigenthümlicher Weise das Ferricyankalium nicht nur oxydirend auf das Acetophenon gewirkt, wie dies bekanntlich häufig angewandt wird; sondern es ist gleichzeitig auch ein Theil des rothen Blutlaugensalzes durch das Kaliumhydroxyd im Sinne folgender Gleichung zerlegt:



und das entstandene Cyankalium hat sich dann an das Acetophenon oder an eines seiner Umwandlungsproducte angelagert. Ein ähnliches Beispiel eines derartigen Zerfalles des sonst so beständigen Ferri- oder Ferrocyaniums bei mittlerer Temperatur und einer derartigen Wirkung desselben ist meines Wissens bisher nicht bekaunt gewesen.

Einen gewissen Anhalt für die Beurtheilung der Frage, welche Zusammensetzung die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ sowie die daraus zu erhaltende Säure besitzen, gewinnt man durch die Untersuchung des Verhaltens des Nitrils beim längeren Erhitzen mit concentrirter Kalilauge. Wird das durch mehrfaches Umkristallisiren gereinigte Nitril $1\frac{1}{2}$ Tage lang mit concentrirter Kalilauge gekocht und die erkalte alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers Acetophenon wieder, das durch seinen charakteristischen Geruch, Siedepunkt und das Erstarren bei niederer Temperatur erkannt wurde. Wird sodann die akalische Lösung nach dem Ansäuern wiederum mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser eine Säure, welche, zunächst ölförmig, nach einiger Zeit über Schwefelsäure stehend krystallinisch erstarrt und bei 66° schmilzt. Die Säure löst sich nicht mehr in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, giebt aber die oben erwähnte Claisen'sche Reaction der Phenylglyoxylsäure in ausgezeichneter Weise. Die Annahme, dass die hier erhaltene Säure Phenylglyoxylsäure sei, wurde durch die Analyse des krystallwasserfreien Baryumsalzes bestätigt:

Gefunden	Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCO}_2\text{Ba})_2$
Ba 31.4	31.03 p.Ct.

Obschon diese Spaltung des Nitrils in Acetophenon und Phenylglyoxylsäure vorderhand quantitativ noch nicht hat verfolgt werden können, so weist doch die ziemlich reichliche Entstehung beider Verbindungen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass dieser Zerfall ein verhältnissmässig glatter ist, und diese Reaction giebt im Verein mit den mitgetheilten Analysen einen Hinweis darauf, wie vielleicht die Bildung des beschriebenen stickstoffhaltigen Körpers erfolgt ist.

Das Acetophenon wird durch die alkalische Lösung des Ferri-cyankaliums zum Theil sofort oxydirt; und zwar muss man der schon erwähnten Beständigkeit der Phenylglyoxylsäure halber annehmen, dass die Oxydation nicht etwa zunächst zu dieser Säure führt, die dann weiter unter Abspaltung von Kohlenstoff oxydirt würde; vielmehr ist aus der von uns beobachteten Entstehung des Benzaldehydes zu schliessen, dass das Acetophenon gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten, der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd, die Methylgruppe aber zu Kohlensäure oxydirt wird. Der entstandene Benzaldehyd wird sodann zum grossen Theil weiter zu Benzoësäure oxydirt, ein kleinerer Theil aber und noch unverändertes Acetophenon unter Anlagerung von Blausäure bezw. von Cyankalium mit einander verbunden. Es lag nun nahe, anzunehmen, dass die Vereinigung des Benzaldehydes und des Acetophenons in der alkalischen Lösung unter Bildung des von Claisen dargestellten Benzylidenacetophenons¹⁾ vor sich gehe:



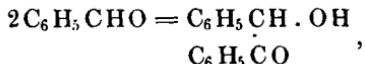
und dass an dieses Keton sich dann das Cyankalium anlagert unter Bildung folgenden Cyanhydrins:



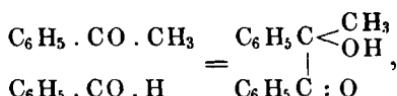
Der Formel dieser Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ entsprechen indessen die Ergebnisse der Analyse nicht, wenn auch die Entstehung des Acetophenons und der Phenylglyoxylsäure sich mit einer derartigen Formel in Einklang bringen lässt.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten wie die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ aus dem Acetophenon und dem Benzaldehyd entstanden sein kann, scheint mir dann noch folgende einige Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Wie der Benzaldehyd durch eine Cyankaliumlösung in Benzoïn übergeführt wird:

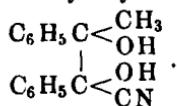


so wäre es denkbar, dass auch unter der Einwirkung des aus dem Ferri- oder Ferrocyanium frei gewordenen Cyankaliums gleiche Moleküle Acetophenon und Benzaldehyd zunächst zu einem methylirten Benzoïn zusammentreten,

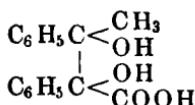


¹⁾ Diese Berichte XIV, 2463.

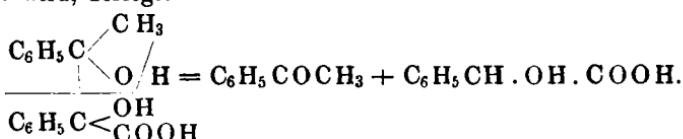
und dass an diese Verbindung sich dann Cyankalium anlagert, unter Bildung des Kaliumsalzes des Cyanhydrins:



Dieses Cyanhydrin wird beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien verseift und in die Säure



übergeführt, die man als eine Dioxydiphenylbuttersäure bezeichnen könnte. Mit der Formel dieser Säure stimmen auch die Analysen des Kalium- und des Baryumsalzes überein; und es würde die charakteristische Reaction, die man beim Auflösen des Nitrils und der Säure in concentrirter Schwefelsäure beobachtet, auf die nahe Verwandtschaft dieser Säure mit der Benzilsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ hinweisen; denn diese Dioxydiphenylbuttersäure kann als eine Benzilsäure aufgefasst werden, in welcher an Stelle einer Phenylgruppe die einwertige Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ steht. Endlich ist aus einer derartigen Constitution auch der Zerfall des Nitrils beim längeren Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wohl zu erklären. Das Nitril wird zunächst verseift und dann die entstandene Säure in Acetophenon und Mandelsäure, welche ihrerseits weiter zu Phenylglyoxylsäure oxydiert wird, zerlegt:



Daher findet sich auch eine kleine Menge der neuen Säure neben Benzoësäure nach 12 stündigem Stehen des Acetophenons in der alkalischen Ferricyankaliumlösung, kenntlich an der Reaction mit Schwefelsäure; und deswegen wird bei noch längerer Einwirkung des Alkalis auf diese Säure dieselbe zunächst in Acetophenon und Mandelsäure zerlegt, die endlich durch die Einwirkung des Ferricyankaliums in Phenylglyoxylsäure übergeht.

Ein Bedenken nur spricht gegen diese Formel, es musste, wenn dieselbe richtig ist, gelingen, auch Mandelsäure als Spaltungsproduct der neuen Säure beziehungsweise des Nitrils nachzuweisen, da nicht anzunehmen ist, dass diese Säure beim Erhitzen in alkalischer Lösung sofort gänzlich zu Phenylglyoxylsäure oxydiert wird; die Versuche Mandelsäure nachzuweisen waren indessen bisher vergeblich; doch werden dieselben noch fortgesetzt.

Die weitere Untersuchung muss es daher lehren, welche von den hier entwickelten Formeln oder ob eine andere die richtige ist. Zahlreiche Versuche auf synthetischem Wege die vorliegende Frage zu lösen waren bisher sämmtlich erfolglos; ich unterlasse es daher, auf diese Versuche, die zum Theil noch jetzt im Gange sind, hier näher einzugehen.

Aus dem Mitgetheilten dürfte aber wohl hervorgehen, dass, wie oben bereits hervorgehoben wurde, die bei mehrtägiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon entstehende Phenylglyoxylsäure nicht direct durch Oxydation desselben entstanden, sondern vielmehr erst in zweiter Linie durch einen Zerfall des vorher entstandenen Nitrils gebildet worden ist. Der geringen Ausbeute halber ist selbstverständlich diese Reaction zur Bildung der Phenylglyoxylsäure nicht geeignet, hingegen kann dieselbe aber vorzüglich zur Erkennung auch sehr kleiner Mengen von Acetophenon dienen das ja neuerdings unter dem Namen »Hypnon« in den Handel gebracht und als Schlafmittel von mancher Seite empfohlen wird¹⁾. Man führt diese Reaction, die sehr empfindlich ist, zweckmässig folgendermaassen aus.

5 ccm einer 10prozentigen Lösung von Ferricyankalium und das gleiche Volumen einer 10 prozentigen wässrigen Kalilauge werden mit einander gemischt und ein Tropfen Acetophenon — jeder Ueberschuss ist störend — dazu gegeben.

Sodann erwärmt man gelinde 1—2 Minuten und schüttelt die dunkel und trübe gewordene Lösung mit Aether aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende, beim Erkalten in der Regel erstarrende, schwach gelblich gefärbte Rückstand löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe auf, zeigt aber nicht die Reaction der Phenylglyoxylsäure.

Wenn mithin auch durch die beschriebenen Versuche das angestrehte Ziel, die glatte Ueberführung des Acetophenons in die zugehörige Ketonsäure, nicht erreicht worden ist, so ermuthigte doch das unerwartete Ergebniss der Untersuchung, das Verhalten auch anderer Ketone gegen eine alkalische Ferricyankaliumlösung zu prüfen. Ohne damit in das neuerdings von Claus und seinen Schülern bearbeitete Gebiet hineingreifen zu wollen, habe ich daher begonnen, eine Reihe von Ketonen der gleichen Reaction zu unterwerfen. Diese Untersuchungen sind zwar noch nicht abgeschlossen, indessen möchte ich doch schon erwähnen, dass auch andere gemischte aromatisch-fette Ketone sich ähnlich wie das Acetophenon zu verhalten scheinen.

Wird das von Claus und Wollner²⁾ dargestellte Methylparaxylylketon unter den gleichen Bedingungen wie das Acetophenon oxydiert,

¹⁾ Dujardin-Beaumé und G. Bardel, Compt. rend. 101, 960—961; diese Berichte XVIII, Ref. 712.

²⁾ A. a. O.

so erhält man neben einem Gemisch von Säuren, das wesentlich die von den genannten Forschern beschriebene *p*-Xylylglyoxylsäure neben der Orthoallometadimethylbenzoësäure enthält, und neben unverändertem Keton eine bisher noch nicht in festem Zustande erhaltene Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure gleichfalls mit schön rother Farbe auflöst.

Das von Claus und Claussen dargestellte Metaparadimethyl-phenylmethylketon verhält sich ganz ähnlich, nur löst sich der erhaltene nicht saure Körper nicht mit rother, sondern mit dunkelgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf, und ferner zeigt die hierbei erhaltene Säure beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure ein ganz ähnliches Verhalten, wie die *p*-Xylylglyoxylsäure: es entsteht ein rother, in Wasser unlöslicher Farbstoff, der sich in Alkalien mit fuchsino-rother Farbe auflöst. Die weitere Untersuchung muss es erst lehren, ob man berechtigt ist, diese Aehnlichkeit in dem Verhalten dieser Säure und der *p*-Xylylglyoxylsäure auf eine analoge Zusammensetzung zurückzuführen, d. h. ob bei dieser Reaction die von Claus und Claussen nicht erhaltene Ketonsäure gebildet worden ist.

Auch bei dem Acetothiönen ist die gleiche Reaction untersucht worden, doch scheint hier das Ferricyankalium nur oxydirend zu wirken.

Endlich sei erwähnt, dass Benzophenon von einer alkalischen Ferricyankaliumlösung in der Kälte nicht angegriffen wird.

Ich hoffe, in kurzer Zeit über den Fortgang der Untersuchung berichten zu können.

Göttingen, den 3. Februar 1887.

86. K. Buchka: Ueber die Bildung von Phenylglyoxylsäure aus Benzoylecyanid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 14. Februar.)

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen über die Oxydation von Ketonen möchte ich eine kurze Bemerkung über die Einwirkung von mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Eisessig auf Benzoylecyanid mittheilen, welche Reaction bei Gelegenheit der in der vorstehenden Arbeit erwähnten Versuche zur Darstellung der Phenylglyoxylsäure von mir im Jahre 1876 ausgeführt wurde. Ich habe mit der Veröffentlichung der folgenden Versuche, welche einige von