

Nur siedendes Xylool und Cuimol machen eine Ausnahme, indem man mit Hilfe dieser Lösungsmittel den Körper in feinen Nadeln kry stallisiert erhalten kann.

Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch; er wurde gefunden bei 236 bis 237° (uncorr.).

Dem Chlorzink gegenüber verhält sich die Substanz wie das Aniliunderivat, indem sie beim Erhitzen eine rothe Färbung annimmt.

Der Inhalt dieser Mittheilungen bildet den Gegenstand eines Patentgesuches des Hauses Durand & Huguenin in Basel und ist dasselbe schon am 22. September 1886 beim Patentamt in Berlin eingereicht worden.

Basel, den 24. April 1887.

---

#### **288. Ad. Claus: Ueber aromatische Aethylendiketone und alkylirte Benzoyl- $\beta$ -propionsäuren.**

(Eingegangen am 28. April.)

Man erhält die in der Ueberschrift genannten Verbindungen, wenn man aromatische Kohlenwasserstoffe mit Succinylchlorid der Einwirkung von Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in der Art unterwirft, wie es früher<sup>1)</sup> angegeben ist; und zwar erhält man im Allgemeinen als Hauptproduct das Diketon, wenn ein Überschuss, d. h. mehr als 2 Moleküle, des Kohlenwasserstoffs zur Anwendung kommt, während bei Anwendung von nur 1 Molekül Kohlenwasserstoff vorwiegend  $\gamma$ -Ketoncarbonsäurechlorid gebildet wird, insofern dann nur die eine Carboxychloridgruppe des Bernsteinsäurechlorids zur Umsetzung gelangt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Werner<sup>2)</sup> habe ich zunächst mit Benzol und mit Metaxylool die Reaction ausgeführt; und dabei hat sich herausgestellt, dass, während der letztere Kohlenwasserstoff ziemlich glatt und mit Bietung einer ziemlich befriedigenden Ausbeute reagirt, Benzol dasselbe nicht in gleicher Weise thut, vielmehr nur eine äusserst mangelhafte Ausbeute, besonders an Diketon, gewährt. Das stimmt auch mit der früheren Angabe von Nölting & Kohn<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Claus & Wollner, diese Berichte XVIII, 1856.

<sup>2)</sup> Vergl. Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br. 1887.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 146.

überein, die in Folge dieser spärlichen Ausbeute die Verfolgung der Reaction aufgegeben haben.

Diphenyläthylendiketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  bildet nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol farblose Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w., wie in Alkohol leicht lösen, und den constanten Schmelzpunkt  $140^{\circ}C.$  (uncorr.) zeigen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.67	80.40 pCt.
H	5.89	6.00 →

Benzoylpropionsäure (Phenyl- $\gamma$ -ketonsäure),  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , krystallisiert beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in weissen Blättchen, die bei  $116^{\circ}C.$  (uncorr.) constant schmelzen. Sie stimmt mit der von Burker<sup>1)</sup> aus Bernsteinsäureanhydrid mittelst der Aluminiumchloridreaction erhaltenen Säure vollkommen überein.

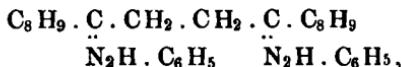
Bei der Analyse hat Hr. Werner folgende Resultate erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	67.41	67.20 pCt.
H	5.61	6.0 →

Dimetaxylyl-äthylendiketon:  $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{CO} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{1}{CO} \cdot C_6H_3 \cdot (\overset{2}{CH_3})_2$ , bildet in Wasser unlösliche, farblose, nadelförmige Krystalle, die in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich sind; schmilzt bei  $129^{\circ}C.$  (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	81.63	81.34 pCt.
H	7.51	7.81 →

Mit 2 Molekülen Phenylhydrazin liefert das Diketon die in schwach gelbgesärbten Krystallen krystallisirende Verbindung:



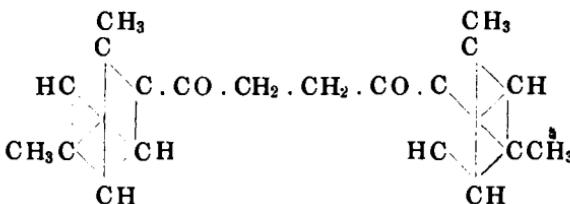
Dieselbe schmilzt bei  $189^{\circ}C.$  (uncorr.). Die Stickstoffbestimmung ergab: 12.20 pCt. N., während die Formel  $C_{32}H_{34}N_4$  11.81 pCt. N. verlangt.

Auch mit 2 Molekülen Hydroxylamin setzt sich das Diketon um zu der Diisonotrosoverbindung:  $C_8H_9 \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CNOH \cdot C_8H_9$ ; diese, nach dem Reinigen vollkommen weiss, schmilzt bei  $140^{\circ}C.$  (uncorr.), und liess bei der Stickstoffbestimmung 8.80 pCt. N

<sup>1)</sup> Bl. 35, p. 17.

finden, während die Formel  $C_{20}H_{34}N_2O_2$  — 8.64 pCt. N berechnen lässt.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure sowohl, wie mit Kaliumpermanganat liefert das Diketon die sogen. Metaxylylsäure vom Schmelzpunkt 126° C., d. i. also *o-p*-Dimethylbenzoësäure, und Kohlensäure; und damit ist definitiv festgestellt, dass auch für die Bildung dieses Diketons das (1.3)-Metaxylol mit dem Wasserstoffatom der Stellung 4 (oder 6) in Reaction tritt, und dass dem Diketon, das demnach als Di-*o-p*-dimethylphenyl-äthylen-diketon zu bezeichnen ist, die folgende Structurformel zukommt:



**Orthopara-dimethylbenzoyl- $\beta$ -propionsäure**, (Orthopara-dimethylphenyl- $\gamma$ -ketoncarbonsäure)  $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_3.COOH$ , ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig etc. leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungen in schönen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt 108° C. (uncorr.) ist.

	Berechnet	Gefunden
C	69.92	69.74 pCt.
H	6.79	6.90 >

Das Ammoniaksalz wurde durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die Benzollösung der Ketonsäure als weisse, krystallinische Ausscheidung erhalten, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist.

Das Kaliumsalz,  $K \cdot C_{12}H_{13}O_3 + 4H_2O$ , ist gleichfalls leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus der stark eingeengten Lösung in weissen Krystallkrusten ab.

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	22.78	22.86 pCt.
K	15.48	15.76 >

Das Natriumsalz,  $Na \cdot C_{12}H_{13}O_3 + 4H_2O$ , krystallisiert aus der concentrirten wässrigen Lösung in zu Büscheln gruppirten, feinen, farblosen Nadeln. Das entwässerte Salz liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Na	10.09	10.32 pCt.

**Das Baryumsalz**,  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert in kurzen, nadelförmigen Krystallen, die zu rosettenförmigen Aggregaten gruppiert sind.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	9.00	9.16 pCt.
Ba	25.05	24.98 <sup>1)</sup>

**Das Bleisalz**,  $\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$ , aus den Alkalosalzen durch Blei-acetat gefällt, bildet einen weissen, nach dem Trocknen pulverförmigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. Die Analyse des getrockneten Präparates führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Pb	33.54	33.49 pCt.

**Das Silbersalz**,  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3$ , ist gleichfalls ein weisser, wie es scheint, klein krystallinischer Niederschlag, der sich im feuchten Zustand am Licht bald bräunt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.50	34.68 pCt.

Hr. Schlarb hat auf meine Veranlassung die Diketone und die  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren des Toluols und des Pseudocumols, und Hr. Murtfeldt die entsprechenden Verbindungen des Paraxylols und des *p-n*-Cymols dargestellt. Mit Mesitylen und den beiden leichter zugänglichen Durolen ist die Reaction gleichfalls in Angriff genommen, und endlich lasse ich soeben grössere Mengen von Tricarballylsäure darstellen, um mit deren Chlorid der Darstellung von Propenyltriketonen, eventuell von Diketoncarbonsäuren und Ketondicarbonsäuren näher zu treten.

**Paraditolyläthylendiketon**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3}$ , krystallisiert in Form von kleinen, farblosen Nadeln, welche bei  $159^\circ\text{C}$ . (uncorr.) schmelzen. Diese Verbindung ist auf gleiche Weise, wie es scheint gleichzeitig mit uns, von Hrn. A. F. Hollemann<sup>2)</sup> dargestellt, und die Kenntnissnahme dieser Thatsache ist es, welche mich zur vorläufigen Mittheilung dieser Notizen veranlasst. — Uebrigens hat Hr. Schlarb direct nachgewiesen, dass auch bei der Bildung dieses Diketones die Ketonbindung im Toluol in Parastellung zur Methylgruppe stattfindet, da er durch Oxydation des Diketones mit verdünnter Salpetersäure reine Paratoluylsäure mit dem Schmelzpunkt  $180^\circ\text{C}$ . (uncorr.) erhalten hat.

<sup>1)</sup> Auf wasserfreies Salz berechnet.

<sup>2)</sup> Rec. d. Tr. chim. d. Pays-Bas VI, p. 77.

**Paratoluyl- $\beta$ -propionsäure** (oder **Paramethylphenyl- $\gamma$ -ketoncarbonsäure**),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{1}}{\text{CO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Nadelchen, die bei  $127^\circ\text{C}$ . (uncorr.) schmelzen.

**Dipseudocumyläthylen diketon**,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\text{1}}{\text{CO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{2.4.5.}}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3$ , bildet Krystalle, welche bei  $120^\circ\text{C}$ . schmelzen und bei der Oxydation zu der (2. 4. 5)-Trimethylbenzoësäure (Schmp.  $150^\circ\text{C}$ .) führen.

**Pseudocumyl- $\gamma$ -ketoncarbonsäure**, (2. 4. 5 - Trimethylbenzoyl- $\beta$ -propionsäure):  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\text{1}}{\text{CO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , bildet farblose Kryställchen, deren Schmelzpunkt sich zu  $105^\circ\text{C}$ . (uncorr.) ergab.

**Diparaxylyl-äthylen diketon**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{1}}{\text{CO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{1}}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$ , bildet Nadeln, die bei  $123^\circ\text{C}$ . schmelzen.

**Paraxylyl- $\gamma$ -ketoncarbonsäure**, (Orthoallometadimethylbenzoyl- $\beta$ -propionsäure),  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{1}}{\text{CO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , farblose Krystallnadeln mit dem Schmelzpunkt  $84^\circ\text{C}$ . (uncorr.)

Das Diketon und die  $\gamma$ -Ketoncarbonsäure des **Para-n-Cymols** konnten nicht in fester Form erhalten werden; sie bilden dickflüssige, hellgelbe Oele, von denen das erstere, das Diketon, gegen  $320^\circ\text{C}$ . siedet. — Die Analyse des aus der Cymyl- $\gamma$ -ketoncarbonsäure dargestellten Bleisalzes liess 31.01 pCt. Pb finden, während sich theoretisch 30.80 pCt. Pb berechnen.

Die im Vorstehenden beschriebenen  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren, soweit dieselben am Benzolkern in Orthostellung zur Ketonbindung einen Alkylrest enthalten, können übrigens auch noch auf anderem Wege dargestellt werden: nämlich durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden Propylmonoketone, welche aus den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffen und *n*-Butyrylchlorid mittelst der Aluminiumchloridreaction gewonnen werden. Aus dem Paraxylylpropylketon z. B. ist die oben angeführte Paraxylyl- $\gamma$ -ketoncarbonsäure bereits dargestellt, und weitere Versuche in dieser Richtung werden unausgesetzt fortgeführt. — Von besonderem Interesse erscheinen mir ferner die Lactone, welche aus den  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren durch Reduction leicht erhalten werden können. Wir haben dieselben aus den oben beschriebenen Säuren bereits dargestellt, und ich hoffe in Bälde das Nähere über diese interessanten Verbindungen mittheilen zu können.

Freiburg, im April 1887.