

Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und nach dem Abfiltriren und Erkalten wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand wird mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und endlich durch Umsublimiren in Form schön glänzender farbloser Krystallblättchen erhalten, sie schmelzen bei 116—117° und ergaben bei der Analyse:

		Ber. für $C_4H_2(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2NH$
C	66.75	67.04 pCt.
H	7.52	7.26 „

Was die Ausbeuten bei der Darstellung der oben beschriebenen Körper anbetrifft, so sind dieselben wenig befriedigend; sie erreichen etwa die Hälfte derjenigen, welche man bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol erhält.

### 377. K. Buchka und P. H. Irish: Ueber die Oxydation von Ketonen mittels Kaliumferricyanid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Im weiteren Verfolge unserer Untersuchung über die Einwirkung einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung auf gemischte Ketone<sup>1)</sup> haben wir zunächst unser Augenmerk auf diejenigen Ketone gerichtet, welche nach den Untersuchungen von A. Claus und seinen Schülern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Ketonensäuren bilden. Von dem genannten Forscher ist bekanntlich die Regel aufgestellt worden<sup>2)</sup>, dass »die directe Oxydation von alkylirten Acetophenonen zu den entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt«. So werden z. B. das Methyl-*p*-Xylylketon,  $C_6H_3 \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$ , (aus *p*-Xylol und Acetylchlorid nach der Friedel- und Craft'schen Reaction) und das Methyl-*m*-Xylylketon,  $C_6H_3 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$  (aus *m*-Xylol), sowie ferner das Methyl-Cymylketon,  $C_6H_3 \cdot \overset{5}{C_3H_7} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$  (aus Cymol), durch Kaliumpermanganat zu den entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren oxydirt, während das *p*-Methyl-Tolylketon,  $C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{1}{COCH_3}$  (aus Toluol), und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 386.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 234 und 3182.

das Methyl-*o*-Xylylketon,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{COCH}_3}$  (aus Orthoxylol), keine Ketonsäuren, sondern sofort Terephtalsäure bez. Paraxylylsäure bilden.

Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, kann indessen diese Regel nicht mehr aufrecht erhalten werden, da es bei Anwendung von Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel gelingt, auch Homologe des Acetophenons, in welchen die Alkylreste sich in der Para- oder in der Metastellung zur Ketonbindung befinden, zu den entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren zu oxydiren.

Die Oxydation der homologen Ketone mit Kaliumferricyanid verläuft insofern etwas anders wie diejenige des Acetophenons, als bei jenen die Bildung eines stickstoffhaltigen Condensationsproductes, wie wir dasselbe bei dem Acetophenon beobachteten, nur in ganz untergeordneter Menge einzutreten scheint, wenn auch die Entstehung kleiner Mengen desselben sich dadurch zu erkennen giebt, dass das Rohproduct der Oxydation wie beim Acetophenon sich in concentrirter Schwefelsäure mit charakteristischer, rother oder blaugrüner Farbe auflöst, ein Verhalten, das die reinen Ketonsäuren nicht zeigen. Dafür scheint aber die Oxydation der homologen Ketone zu den Ketonsäuren glatter als diejenige des Acetophenons zu verlaufen, und kann daher der nachstehend beschriebene Weg zur Darstellung der betreffenden Ketonsäuren dienen. Das einzige bisher bekannte einfachste Homologe des Acetophenons ist das *p*-Methyltolylketon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{COCH}_3}$ , das von Claus und Riedel<sup>1)</sup> zuerst aus Toluol in der bekannten Weise dargestellt wurde, während die entsprechende Ortho- oder Metaverbindung zur Zeit noch nicht bekannt ist. Dieses Keton kann auf folgende Weise zur *p*-Tolylglyoxylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{COCOOH}}$  oxydirt werden.

#### Darstellung der *p*-Tolylglyoxylsäure.

Das *p*-Methyltolylketon wird unter den gleichen Bedingungen, wie wir sie früher für das Acetophenon angegeben haben, mit einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung in der Kälte oxydirt, die Oxydation aber zweckmässig schon nach etwa 6 Stunden unterbrochen. Die alkalische Lösung wird sodann zur Wiedergewinnung noch unveränderten Ketons und zur Entfernung etwa entstandener neutraler Condensationsproducte mit Aether ausgeschüttelt, sodann die alkalische Lösung angesäuert und die freigemachten Säuren gleichfalls durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Säuregemisch wird sodann mit Wasserdampf

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 234.

destillirt, wobei eine farblose Säure sich verflüchtigt, die abgepresst und getrocknet bei  $177^{\circ}$  schmilzt und sublimirbar ist. Obwohl hierdurch schon die Säure sich als *p*-Toluylsäure zu erkennen gab (Schmelzpunkt  $176-177^{\circ}$  nach Beilstein und Yssel,  $180^{\circ}$  nach Fischli), wurde doch zur Controlle das Baryumsalz dargestellt und analysirt. Hinsichtlich dieses Salzes findet sich nur eine Angabe in der Literatur von Noad<sup>1)</sup>, der die *p*-Toluylsäure zuerst durch Oxydation des Cymols darstellte. Derselbe konnte das *p*-toluylsaure Baryum nicht in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, und für die Zusammensetzung dieses Salzes findet sich seit jener Zeit die Formel  $(C_6H_4CH_3 \cdot COO)_2 \cdot Ba$  in den Lehrbüchern. Das von uns dargestellte Baryumsalz aber krystallisirt in schönen, feinen Nadelchen und besitzt, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung  $(C_6H_4CH_3COO)_2 \cdot Ba + 2H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	7.48	8.12 pCt.
Ba	30.97	30.92 »

Nachdem die *p*-Toluylsäure mit Wasserdampf abgetrieben ist, hinterbleibt eine nicht flüchtige Säure, die mit Aether ausgeschüttelt wird. Aus der eingeeengten ätherischen Lösung krystallisirt die Säure langsam aus und schmilzt abgepresst und getrocknet bei  $95-97^{\circ}$  (uncorr.).

Die so erhaltene *p*-Tolyglyoxylsäure wurde bisher nicht analysirt; aber die Analyse des Baryum- und des Kaliumsalzes zeigt, dass in der That die erwartete *p*-Tolyglyoxylsäure,  $C_6H_4CH_3 \cdot COCOOH$ , vorliegt.

*p*-Tolyglyoxylsaurer Baryum.  $(C_6H_4CH_3COCOO)_2Ba + 8H_2O$ .

Kleine Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	23.72	24.00 pCt.
Ba	22.40	22.58 »

*p*-Tolyglyoxylsaurer Kalium,  $C_6H_4CH_3COCOOK$ .

Perlmutterglänzende Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
K	19.11	19.38 pCt.

Ferner giebt die Säure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine schön krystallisirende, bei  $144^{\circ}$  schmelzende Hydrazinverbindung; und beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 63, 289 f.

thiophenhaltigem Benzol entsteht ähnlich wie aus der Phenylglyoxylsäure ein nach dem Verdünnen mit Wasser in überschüssigem Benzol mit rother Farbe löslicher Farbstoff.

Durch die mitgetheilten Analysen und die beschriebenen Eigenschaften der Säure wird es wohl zur Genüge bewiesen, dass dieselbe in der That eine Ketonsäure ist, und dass das *p*-Methyltolylketon, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sofort zu Terephtalsäure umgewandelt wird, bei der Einwirkung der sehr viel gelinder wirkenden alkalischen Kaliumferricyanidlösung zum Theil *p*-Toluylsäure, zum Theil aber *p*-Tolylglyoxylsäure bildet. Quantitativ wurde die Reaction bisher noch nicht verfolgt; doch gestattet dieselbe, wie schon erwähnt, die gesuchte Ketonsäure in der beschriebenen Weise darzustellen.

Obwohl nun, wie von Claus und Riedel besonders hervorgehoben wird, bei der Acetylierung des Toluols neben einem bedeutend höher siedenden Producte nur das eine Keton, das *p*-Methyltolylketon (Siedepunkt 220°) entsteht; und obwohl durch die Bildung der Terephtalsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, sowie der *p*-Toluylsäure bei unseren Versuchen zur Genüge bewiesen wird, dass das vorliegende Keton, mithin auch die daraus erhaltene Ketonsäure eine Paraverbindung ist, hielten wir es dennoch für nöthig, die letztere Annahme durch einen directen Beweis zu stützen. Denn es hätte der Einwand gemacht werden können, dass das bei 220° siedende Keton nicht, wie bisher angenommen, eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch isomerer Ketone sei, von denen die Paraverbindung zur *p*-Toluylsäure, die Orthoverbindung aber gemäss der Claus'schen Regel zur Ketonsäure oxydirt worden wäre. Zu dem Zwecke oxydirten wir reine *p*-Tolylglyoxylsäure unter Erwärmen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Nach eingetretener Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe filtrirt, angesäuert und die erhaltene Säure mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers in Form eines weissen Pulvers, das in Wasser kaum löslich beim Erhitzen nicht schmolz, sondern sublimirte. War hierdurch schon die Anwesenheit der gewöhnlichen Phtalsäure unwahrscheinlich gemacht, so wurde ein directer Beweis für das Vorhandensein der Terephtalsäure durch eine Krystallwasserbestimmung des wenig löslichen Baryumsalzes erbracht; orthophtalsaures Baryum enthält kein Krystallwasser, isophtalsaures Baryum 3 Moleküle Wasser und terephtalsaures Baryum 4 Moleküle Wasser.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(COO)_2Ba + 4H_2O$ .
H <sub>2</sub> O	18.23	19.30 pCt.

Die Differenz von 1 pCt. erklärt sich daraus, dass nur eine kleine Menge des Salzes zur Analyse zur Verfügung stand, aber sie schliesst die Annahme aus, dass orthophtalsaures Baryum vorgelegen hat.

#### Darstellung der *o*-Xylylglyoxylsäure.

Ebenso wie das *p*-Methyltolylketon lässt sich auch das Methyl-*o*-Xylylketon (aus Orthoxylol) zur entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäure oxydiren. Ueber die Entstehung dieser Säure machte ich schon in einer Sitzung der hiesigen chemischen Gesellschaft am 7. März d. J. eine kurze Mittheilung<sup>1)</sup>. Die freie Säure schmilzt bei 92° (uncorr.). Das Baryumsalz krystallisirt in feinen Nadeln.

*o*-Xylylglyoxylsaures Baryum  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO}]_2\text{Ba}$ .

	Gefunden	Berechnet
Ba	27.9	27.9 pCt.

Da das Methyl-*o*-Xylylketon, wie Claus und Claussen gezeigt haben<sup>2)</sup>, bei energischer Oxydation in Paraxylylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{COOH}}$  übergeführt wird, so folgt daraus, dass auch in diesem Keton kein Alkylrest zur Ketonbindung in der Orthostellung steht.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich mithin, dass es bei Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung gelingt, auch solche Ketone durch Oxydation in die entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren überzuführen, in welchen die Alkylreste sich in der Para- oder in der Metastellung zur Ketonbindung befinden. Es lässt sich darnach die Eingangs erwähnte, von Claus aufgestellte Regel nicht mehr aufrecht erhalten und muss daher auf Grund dieser Versuche, sowie nachdem von Peter<sup>3)</sup> das Acetothiënon in die Thiënylglyoxylsäure, von Claus und Feist<sup>4)</sup> aber das  $\alpha$ -Naphtylmethylketon in die  $\alpha$ -Naphtylglyoxylsäure übergeführt worden ist, angenommen werden, dass alle gemischten aromatischfetten Ketone wie die entsprechenden Verbindungen der Thiophenreihe bei der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels in die entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren überführbar sind.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir bei unseren noch nicht abgeschlossenen Versuchen auch das *m*-Methyltolylketon durch Destillation von metatolylsaurem und essigsaurem Calcium dargestellt haben.

<sup>1)</sup> Vergl. Chemikerzeitung 1887, 306.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 232.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 539.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 3180.

Dieses Keton bildet eine bei 218—220° siedende Flüssigkeit, welche auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrt und durch Einwirkung von Kaliumferricyanid gleichfalls in eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure übergeführt werden kann, deren Analyse indessen noch aussteht.

Die Versuche, die allgemeine Oxydirbarkeit aller gemischten Ketone zu den entsprechenden Ketonensäuren nachzuweisen, werden weiter fortgesetzt.

Göttingen, den 2. Juni 1887.

### 378. Carl Beyer: Ueber Chinolinderivate aus $\beta$ -Diketonen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

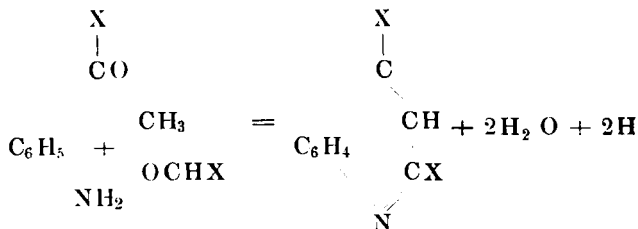
Vor Jahresfrist<sup>1)</sup> habe ich eine Methode zur Darstellung von Chinolinderivaten aus aromatischen Aminen und den durch gasförmige Salzsäure erhaltenen Condensationsproducten von fetten Aldehyden mit gewissen Ketonen beschrieben. So erhielt ich aus

Anilin, Formaldehyd und Aceton Cincholepidin,

Anilin, Acetaldehyd und Aceton  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin,

Anilin, Acetaldehyd und Acetophenon  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Phenylchinolin.

Der Typus der Reaction lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Das Endproduct der erwähnten Condensation von Aldehyden mit Ketonen sind die ungesättigten Ketone der Formel  $\text{XCH}:\text{CH}.\text{COX}$ . Als Zwischenproducte treten vielleicht zunächst aldolartige, jedenfalls

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 33. 393.