

438. Ad. Claus und K. Krozeberg: Ueber *p*-Tolylglyoxylsäure, *p*-Tolyloxyessigsäure und *p*-Tolylessigsäure.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

[Eingegangen am 30. Juni.]

Die *p*-Toluylameisensäure haben wir aus Chloroxalsäureäthylester und Toluol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt: Als wir unsere Versuche vor etwa einem Jahr begannen, mussten die früheren Angaben von L. Roser¹⁾, der dieselbe Säure mittelst Chloroxalsäureamyläther dargestellt hatte, mindestens zweifelhaft erscheinen, da inzwischen eine Abhandlung von Anschütz und Schönfeld²⁾ erschienen war, in welcher nachgewiesen wurde, dass sich aus dem Oxalsäureamylester gar nicht der entsprechende Chloroxalester gewinnen lasse: Mittlerweile ist dieser Widerspruch wieder gelöst worden; beim Erhitzen auf höhere Temperatur erhält man aus dem primären Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureamylester doch den Chloroxalsäureamylester und so haben wir dann auch die früheren Angaben L. Roser's über die Tolylglyoxylsäure bei unsren Versuchen im wesentlichen bestätigt gefunden. — Wenn man für die Aluminiumchloridreaction unter Zugabe von Schwefelkohlenstoff in der gewöhnlichen Weise verfährt, dann sind die Ausbeuten im Ganzen recht befriedigende, besonders, wenn man nach vollendetem Zusatz des Chloroxalesters die Beendigung der Reaction im Sonnenlicht, ohne zu erwärmen, herbeiführen kann.

Die *p*-Tolylglyoxylsäure scheidet sich aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze beim Zersetzen derselben mit Säuren als Oel ab, welches erst beim vollkommenen Trocknen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrt: die abgepressten Krystalle zeigen, soweit wir sie nach den verschiedenartigsten Reinigungen kennen gelernt haben, keinen scharfen Schmelzpunkt: Nach dem Trocknen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ganz geruchlos, entwickeln sie beim Erwärmen auf etwa 80° C. den charakteristischen Geruch nach *p*-Toluylaldehyd und fangen an, weich zu werden; bei 95° C. ist ein Theil flüssig und, wenn man nicht zu langsam erwärmt, so ist bei 100° C. Alles geschmolzen. Dass nach der Angabe von L. Roser³⁾ nach längerem Stehen Krystallflöckchen entstanden waren, deren Schmelzpunkt zu 140° C. gefunden wurde, weist auf die Bildung von *p*-Toluylsäure durch oxydirende Zersetzung hin. — Die Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin etc. leicht löslich, auch von

¹⁾ Diese Berichte XIV, 940 und 1750.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1774.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1751.

heissem Wasser wird sie etwas gelöst, in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Mit ungespanntem Wasserdampf ist sie nicht flüchtig, wird auch von demselben, wenn er luftfrei ist, nicht verändert; beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf tritt vollständige Zersetzung ein. — Die Analyse der über Kalk im Exsiccator getrockneten, aus Aether umkristallisierten Säure ergab:

Ber. für C ₉ H ₈ O ₃	Gefunden
C 65.85	65.74 pCt.
H 4.87	5.04 »

Die Alkalosalze der *p*-Tolyl- α -ketoncarbonsäure sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen müssen weit eingedampft werden, damit sich das Salz in kleinen Krystallchen abscheidet.

Das Kalisalz bildet kleine, glänzende Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Natronsalz bildet gleichfalls kleine, glänzende Blättchen, die $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser zu enthalten scheinen, das sie aber schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Kalk oder Schwefelsäure zum Theil verlieren. Gefunden wurden bei 2 Bestimmungen 3.16 und 3.53 pCt. Wasser, während die Formel C₉H₇O₃ · Na + $\frac{1}{2}$ H₂O — 4.61 pCt. H₂O verlangt.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser schwerer löslich, als die der Alkalien:

Das Barytsalz scheidet sich aus der genügend, bis zur Bildung einer Krystallhaut, concentrirten Lösung in charakteristischen, aus schmalen durchsichtigen Blättchen gebildeten, warzenförmigen Krystallen sowohl beim Erkalten der heissgesättigten Lösung, wie auch beim langsamem Eindunsten der kaltgesättigten Lösung aus: diese Krystalle sind wasserfrei! Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für (C ₉ H ₇ O ₃) ₂ · Ba	Gefunden
Ba 29.59	29.36 pCt.

Das Kalksalz bildet kleine, undeutliche Krystallschüppchen, welche 1 Molekül Krystallwasser zu enthalten scheinen:

Ber. für (C ₉ H ₇ O ₃) ₂ · Ca + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 4.68	4.64 pCt.

Das Kupfer-, das Blei- und das Silbersalz werden das erstere als grüner, die letzteren als weisse Niederschläge durch doppelte Umsetzung aus den wässrigen Lösungen der Alkalosalze erhalten.

Mit Phosphorpentachlorid setzt sich die freie Säure (gleiche Moleküle), ebenso wie deren Salze leicht um; schon in der Kälte beginnt die Reaction und beim Erwärmen auf 120° C destilliren im Kohlensäurestrom beträchtliche Mengen von gebildetem Phosphoroxychlorid ab; allein das Chlorid der α -Ketoncarbonsäure im reinen Zustand

zu isoliren, ist uns auf keine Weise gelungen; Auch im luftverdünnten Raum tritt beim Versuch, das Chlorid zu destilliren, vollkommene Zersetzung ein. Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die Benzollösung des rohen Chlorids schieden sich grosse Mengen Chlorammonium ab und aus der Benzollösung konnten wir durch wiederholtes Umkrystallisiren und Reinigen mit Alkohol das Amid der α -Ketoncarbonsäure gewinnen. Dasselbe bildet, aus Alkohol krystallisiert, schöne, durchsichtige, gelbgefärbte prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt wir zu 160° C (uncorr.) fanden. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_9N_7O_2NH_2$	Gefunden
N 8.6	9.08 pCt.

Der Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, wird aus der freien Säure leicht durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure erhalten; er bildet ein gelbgefärbtes, fruchtartig riechendes Öl, welches zwischen $260-270^{\circ}$ C (uncorr.) siedet. Er ist das direct entstehende Product der Chloraluminiumreaction von Chloroxal-ester mit Toluol, ist jedoch aus der Schwefelkohlenstofflösung des Rohproductes nicht leicht rein zu gewinnen, weil in dieser Lösung immer freie Ketoncarbonsäure enthalten ist, die bei der fractionirten Destillation Zersetzung unter Bildung von *p*-Toluylaldehyd erleidet aber auch nicht durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung entfernt werden kann, ohne dass ein grosser Theil des Esters zersetzt wird.

Durch Oxydation mit den berechneten Mengen Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung in der Wärme lässt sich die *p*-Toluyl-glyoxylsäure glatt in *p*-Toluylsäure, resp. in Terephthalsäure überführen.

p-Tolyloxyessigsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot OH \cdot CO_2H$, entsteht aus der α -Ketoncarbonsäure leicht und in guter Ausbeute durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Ammoniak. Sie krystallisiert aus heissem Wasser in schönen, grossen, tafelförmigen Krystallen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nicht aber in Ligroin und nur wenig in kaltem Wasser löslich sind, und bei $145-146^{\circ}$ C (uncorr.) schmelzen.

Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C 65.06	65.20 pCt.
H 6.02	6.08 »

Die Salze dieser *p*-Methylmandelsäure bieten im Ganzen nur wenig Charakteristisches: die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und bilden nur kleine, farblose meist undeutliche Krystalle, welche zum Theil kein (Calcium- und Natriumsalz), theils $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser (Baryum- und Kaliumsalz) enthalten; das Kupfersalz ist ein grüner, Silbersalz und Bleisalz sind weisse Niederschläge.

Der *p*-Tolyloxyessigsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auf die gewöhnliche Weise mittelst Salzsäuregas dargestellt, krystallisiert aus Aether in farblosen, zu Büscheln vereinigten, Nadeln, die bei 77°C (uncorr.) schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	68.04	68.27 pCt.
H	7.21	7.16 »

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid liefert die *p*-Methylmandelsäure phosphorhaltige Verbindungen, die nicht unzersetzt destilliert werden können: das Säurechlorid konnte nicht erhalten werden, ebenso wenig das Chlorid der *p*-Tolylchloressigsäure.

p-Tolylessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wird aus der α -Ketoncarbonsäure durch Behandeln mit warmem Wasser, rothem Phosphor und Jod erhalten; sie bildet namentlich aus heissem Wasser schöne, farblose Krystalle, die bei 74°C . (uncorr.) auffallender Weise schmelzen: sie schmilzt also 2°C . niedriger, als die Phenylessigsäure, während die *p*-Tolyloxyessigsäure und die *p*-Tolylglyoxylsäure etwa um 28°C . höher liegende Schmelzpunkte haben, als die entsprechenden Phenylderivate! — Die Säure ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. und in heissem Wasser leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	72.00	72.18 pCt.
H	6.66	6.88 »

Die Salze mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und bilden kleine farblose Krystallchen.

Das Natriumsalz entspricht der Formel: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.47	9.32 pCt.

Das Baryumsalz entspricht der Zusammensetzung: $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.64	7.68 pCt. ¹⁾
Ba	31.49	31.40 »

Das Calciumsalz enthält gleichfalls 2 Moleküle Wasser.

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	9.62	9.08 pCt.

Der Aethylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 240°C . siedet.

¹⁾ Für das wasserfreie Salz.

In dem letzten Hefte dieser Berichte S. 1764 ist von den Hrn. Buchka und Irish angegeben, durch Oxydation des *p*-Tolylmethylketons mittelst Ferridcyankalium die *p*-Tolylglyoxylsäure erhalten zu haben. Hr. Steinicke hat auf meine Veranlassung diese Oxydations-reaction genau nach der von den genannten Hrn. gegebenen Vorschrift¹⁾ mit etwa 30 g *p*-Tolylmethylketon wiederholt: dabei wurde allerdings, wenn auch in geringer Menge, eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure erhalten, allein es ist Hrn. Steinicke nicht gelungen, dieselbe stickstofffrei zu erhalten, und auch das aus ihr hergestellte Baryumsalz zeigt ein wesentlich anderes Verhalten, als das oben beschriebene charakteristische Baryumsalz der *p*-Tolylglyoxylsäure. — Die Hrn. Buchka und Irish fanden in ihrem Baryumsalz 8 Moleküle Wasser: ein Befund, der unseren Beobachtungen über die Zusammensetzung des *p*-toluylsauren Baryums gleichfalls nicht entspricht. — Dürften demnach noch gerechtfertigte Zweifel gehegt werden, ob die durch Einwirkung von Ferridcyankalium gebildete Säure wirklich *p*-Tolylglyoxylsäure ist, so scheint es mir, selbst dieses als richtig vorausgesetzt, doch noch ebenso zweifelhaft, ob diese Säure durch directe Oxydation aus dem Keton abzuleiten ist. — Mag aber immerhin diese Frage durch die fortgesetzten Untersuchungen — Hr. Fickert studirt eben in meinem Laboratorium die Einwirkung von Ferrideyankalium auf *p*-Xylyläthylketon — entschieden werden, wie sie will: jedenfalls entsteht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus dem *p*-Tolylmethylketon die *p*-Tolyl- α -ketoncarbonsäure nicht, und die Anwendbarkeit der Permanganatoxydation, um in gemischten aromatischen Ketonen nachzuweisen, ob am Benzolkern eine zur Ketonbindung in Orthostellung stehende Seitenkette vorhanden ist, ist nicht im geringsten in Frage gestellt! Buchka und Irish führen als gegen meine Regel sprechend (l. c. S. 1766) die von mir und Feist ausgeführte Oxydation des α -Naphtylmethylketons zu α -Naphtylglyoxylsäure an, allein die Irrigkeit dieser Behauptung wird keiner ausführlicheren Widerlegung bedürfen.

Freiburg, im Juni 1887.

¹⁾ Diese Berichte XX, 336.