Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

III. Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren;

von

H. Frey und M. Horowitz.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher aus Säuren und Phenolen beim Erhitzen mit Chlorzink Oxyketone entstehen, lag der Gedanke nahe, die gleiche Reaction auch auf aromatische Kohlenwasserstoffe anzuwenden; zumal schon früher A. Michaelis¹⁾ nach der Methode von Friedel und Crafts durch Kochen von Essigsäureanhydrid und Toluol mit Chloraluminium das Tolylmethylketon erhalten hat.

Eisessig mit Chlorzink und Toluol am Rückflussskühler im offenen Kolben erhitzt, wirkt auch bei längerem Kochen auf den Kohlenwasserstoff nicht ein. Es wurden deshalb 20 Grm. Toluol und 20 Grm. Essigsäure mit 30 Grm. Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre 10—15 Stunden lang auf 180°—200° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat nach und nach eine Reaction ein, unter Bildung eines schwärzlichen, schmierigen Produktes. Der Process wurde für vollendet gehalten, als sich die ursprünglich getrennten klaren Flüssigkeiten vollständig in diese dickflüssige Masse verwandelt hatten. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck Salzsäure. Der ganze Inhalt der Röhre wurde mit Wasser ausgespült, wodurch das Chlorzink und die Essigsäure in Lösung gingen, während ein leichteres Harz, von angenehmem, an Acetophenon erinnernden Geruch, darauf schwamm. Das Harz wurde mit verdünnter Natronlauge im Dampfstrom destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ausser Toluol ein auf dem Wasser schwimmendes, angenehm riechendes Oel über, das, wie die spätere Untersuchung zeigte, das gesuchte Tolylmethylketon war. Der

---

¹⁾ Ber. 1882, S. 185.

alkalische Retortenrückstand wurde filtrirt und mit Salzsäure angesäuert, wobei eine in weissen Nadeln krystallisierende Säure sich abschied. Die Menge der erhaltenen Krystalle war aber zu gering, um eine eingehende Verfolgung der Reaction zu ermöglichen. Mit Zinnchlorid in gleicher Weise angestellte Versuche ergaben noch schlechtere Ausbeute.

Man musste deshalb danach trachten, die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur ohne Druck einzuleiten. Es ist uns auch gelungen, unseren Zweck zu erreichen, nachdem wir auf Vorschlag von Prof. Nencki als wasserentziehendes Mittel nicht Chlorzink allein, sondern Chlorzink und Phosphoroxychlorid gleichzeitig angewandt haben. Es werden dabei nicht allein aus dem Kohlenwasserstoff und der Fettsäure die entsprechenden Ketone gebildet, sondern es entstehen in Folge secundärer Zersetzung aromatische Carbonsäuren, und es dürfte in manchen Fällen diese neue Bildungsweise der letzteren von praktischer Bedeutung sein.

Wir wollen zunächst den Verlauf der Reaction und die dabei auftretenden Produkte beschreiben, es wird dann leicht sein, den dabei stattfindenden chemischen Process zu verstehen.

Wir beginnen mit der Reaction zwischen Essigsäure und Toluol, wobei ausser Tolylmethylketon und einem harzigen Körper hauptsächlich Paratoluylsäure entsteht.

In einem gut getrockneten Kolben, welcher mit Rückflusskühler versehen ist, werden 2 Theile Eisessig, 2 Theile gekörntes Chlorzink und 1 Theil Toluol unter häufigem Umschütteln bei 105°—110° auf dem Paraffinbade gekocht. Dadurch geht das Chlorzink nach und nach vollständig in Lösung, und es bilden sich zwei scharf getrennte Schichten. Ist dies erreicht, so wird durch den Kühler in kleinen Portionen 1 Theil Phosphoroxychlorid eingetragen. Dieses muss mit Vorsicht geschehen, weil die Einwirkung von POCl_3 leicht zu heftig werden kann. Deshalb ist es nothwendig, vor dem Nachgiessen jeweilen tüchtig umzuschütteln und während desselben den Kolben aus dem Paraffinbade herauszuheben. Gleich die ersten Antheile von POCl_3 bewirken eine lebhaft entwickelte von Chlorwasserstoffsäure, welche bis zum Ende der Reaction anhält und durch ihre jeweilige Quantität ein Kriterium für den mehr oder weniger schnellen Verlauf der

Einwirkung abgiebt. Sobald alles Phosphoroxychlorid hinzugefügt ist, beginnt der Kolbeninhalt, der bis zu diesem Momente klar und farblos bleibt, gelb zu werden, und zwar zuerst die untere der beiden Schichten. Man regulirt nun den Brenner so, dass die Flüssigkeit fortwährend in schwachem Kochen erhalten wird, was einer continuirlichen Temperaturerhöhung von 115° — 120° entspricht. Je nach der Menge der verwendeten Substanzen, 30—50 Grm. Toluol, dauert diese letzte Phase $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Während dieser Zeit vermischen sich die zwei ursprünglichen Schichten, und die Farbe der dickflüssig werdenden Masse wird zunächst bräunlich, dann dunkelgrün und zuletzt tief grünlich-schwarz. Wenn diese Farbennuance auftritt, so geht die Reaction ihrem Ende entgegen. Dasselbe ist erreicht, wenn statt der einzelnen grossen Chlorwasserstoff-Blasen, die bis dahin fortwährend aufsteigen, auf einmal eine Menge kleiner Bläschen, oft explosionsartig im Kolben entstehen, die zwar noch immer Salzsäure enthalten, aber eine weitergehende Umsetzung der Körper anzeigen, was aus der reichlicheren Verharzung und der geringeren Ausbeute ersichtlich ist. Sobald diese Erscheinung sich zeigt, entfernt man den Kolben sofort aus dem Paraffinbade und lässt am Kühler erkalten. Die völlig abgekühlte Masse wird dann mit viel Wasser versetzt, und das hierdurch abgeschiedene Harz durch Scheidetrichter von der wässrigen Lösung, welche phosphorige Säure, Salzsäure und Chlorzink enthält, getrennt und mit 5procent. Natronlauge ausgekocht. Dadurch wird die gebildete Paratoluylsäure als Natronsalz aus dem Harze ausgezogen, während letzteres zugleich eine härtere Consistenz annimmt. Die Menge desselben blieb auch bei der sorgfältigsten Leitung des Processes immer ziemlich beträchtlich, ja es scheint sogar, dass die Verharzung zur Bildung der Säure unerlässlich ist. Alle Versuche einer weiteren Verarbeitung dieses Nebenproduktes blieben ohne Erfolg, da weder mit H_2SO_4 , HNO_3 etc. noch mit Alkohol, Aether, Benzol etc. ein krystallinischer Körper erhalten werden konnte. Die mit NaOH gewonnene gelbliche Lösung wird filtrirt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch die Paratoluylsäure als weisses Pulver ausfällt. Von Beimengungen kann dieselbe am besten gereinigt werden durch noch-

116 Frey u. Horowitz: Ueber eine neue Bildungsweise maliges Lösen in NaOH oder Na_2CO_3 und Fällen mit Salzsäure.

Die oben beschriebene Gewinnungsweise der Paratoluylsäure ist am ausgiebigsten, wenn ca. 80 Grm. Chlorzink, 40 Grm. Toluol und 40 Grm. Phosphoroxychlorid zur Verwendung kommen. Bei diesem Verhältniss kann bei vorsichtiger Leitung des Processes eine Ausbeute an Säure von 30%—35% des angewandten Toluols erhalten werden. Versuche in grösserem Maassstabe hatten immer relativ geringere Ausbeute an Säure zur Folge.

Die so erhaltené, mit Salzsäure gefällte Paratoluylsäure ist noch nicht absolut rein und ergaben die Elementaranalysen einen um etwa $\frac{1}{2}\%$ zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Zur völligen Reinigung wurde ein grösseres Quantum der Säure sublimirt, wobei sich dieselbe in feinen, schneeweissen Nadeln ansetzte, die bei der Verbrennung mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ gut stimmende Zahlen ergaben.

0,2499 Grm. der Substanz gaben 0,6473 Grm. CO_2 und 0,1335 Grm. H_2O = 70,66% C und 5,93% H. Die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ verlangt 70,59% C und 5,88% H.

Der Schmelzpunkt lag bei 176°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde die Säure in Terephthalsäure übergeführt.

Das zuerst von Brückner¹⁾ erhaltene Dinitroprodukt wurde ebenfalls dargestellt, indem man einen Theil der Toluylsäure in einer Mischung von 20 Thln. Schwefelsäure und 10 Thln. reiner concentrirter Salpetersäure in der Wärme löste. Beim Erkalten krystallisirte die Dinitrosäure aus. Die erhaltenen Krystallblättchen wurden mit Wasser gut ausgewaschen und über SO_4H_2 getrocknet.

0,2119 Grm. der Substanz lieferten 23,8 Ccm. N bei 16° u. 710 Mm. Bst. = 12,15% N; die Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verlangt 12,39% N.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 158°. Die Dinitrosäure Brückner's schmolz bei 157°—158°.

Bei der Nitrirung tritt ein eigenthümlicher, sehr an Moschus erinnernder Geruch auf, derselbe rührt aber offenbar nur von verunreinigenden Nebenprodukten des zu diesem Zwecke einfach

---

¹⁾ Ber. 8, 1678.

durch Fällung mit Chlorwasserstoff gewonnenen Materials her; denn die sublimirte Paratoluylsäure, sowie die später zu erwähnende aus dem Tolylmethylketon gewonnene, zeigten bei der Nitrirung keinerlei Geruch. Auch Brückner hat bei seiner aus Camphercymol gewonnenen Toluylsäure nichts derartiges bemerkt.

Wiederholte Versuche haben uns gezeigt, dass, je grösser die Ausbeute an Säure, um so geringer dieselbe an Keton ist. Um das letztere in grösseren Mengen zu erhalten, ist es nur nöthig das Erhitzen abzukürzen, etwa 10–15 Minuten nach dem Dunkelgrünwerden des Kolbeninhaltes, trotz lebhaftester Chlorwasserstoffentwicklung, die Reaction zu unterbrechen. Dann wird mit Wasserdämpfen das Keton überdestillirt, das Destillat mit Soda deutlich alkalisch gemacht, mit Aether gut durchgeschüttelt, durch Scheidetrichter getrennt und der Aether abdestillirt. Wird nun der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zunächst das unveränderte Toluol über. Das zwischen 190°–218° besonders aufgefangene Produkt ergab nach wiederholtem Fractioniren ein constant bei 216°–217° siedendes Oel, was mit der Angabe von Michaelis, 217° für das Methyltolylketon, übereinstimmt. Zur weiteren Identificirung wurde das Dibromid nach der Vorschrift von Michaelis, dargestellt mit dem Unterschiede jedoch, dass man das Bromprodukt nicht in Natronlauge, sondern einfach in Wasser brachte, wodurch nach einigen Tagen die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Die durch Umkrystallisiren aus heissem 60procent. Alkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 99°, die von Michaelis aus concentrirtem Alkohol erhaltenen Schüppchen bei 100°.

0,2047 Grm. der Substanz gaben 0,2612 Grm. $\text{AgBr} = 54,35\%$ Br. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ verlangt 54,79% Br.

Das gleichzeitige Auftreten des Ketons und der Paratoluylsäure und zwar in der Weise, dass mit der grösseren Ausbeute an Säure bei längerem Erhitzen die Menge des erhaltenen Ketons sich verminderte, zeigte deutlich, dass die Bildung der Säure auf Kosten des Ketons geschieht. Um hierüber Aufklärung zu erlangen, wurden in einem Versuche die bei der Reaction auftretenden Gase aufgefangen. Es geschah dies in einem Eudiometer, welches in viel Wasser stand und durch eine

Leitung mit Quecksilberverschluss mit dem Kühlerende verbunden war. Die in grosser Menge sich bildende Salzsäure löste sich vollständig in Wasser auf; daneben aber sammelte sich im Eudiometer, namentlich während der letzten Phase des Processes, ein farbloses Gas an. Dasselbe brannte mit grünesäumter Flamme und erwies sich daher als Chlormethyl CH_3Cl . Gestützt auf diesen Nachweis, kann man wohl behaupten, dass sich in erster Phase unter der Einwirkung des Chlorzinks und des Phosphoroxychlorids aus Essigsäure und Toluol das Tolylmethylketon bildet. Durch weitere Einwirkung des Phosphoroxychlorids entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl eine Verbindung des Ketons mit dem Phosphoroxychlorid, die dann sofort beim Eingiessen in Wasser in Toluylsäure, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt. Die drei folgenden Gleichungen veranschaulichen die einzelnen Phasen der Reaction:

- I. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3) \cdot (\text{COCH}_3) + \text{H}_2\text{O}.$
- II. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot (\text{COCH}_3) + \text{POCl}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{COPOCl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}.$
- III. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{COPOCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HCl}.$

Da, wie die Gleichung zeigt, die Paratoluylsäure unmittelbar aus dem Keton entsteht, so muss auch das Acetyl in dem Tolylmethylketon relativ zum Methyl in der Parastellung sich befinden. Dieses zuerst von Michaelis und jetzt von uns erhaltene Keton wäre also als das Paramethyltolylketon zu bezeichnen.

Es war nun die nächste Aufgabe, einerseits die Richtigkeit unserer Auffassung, andererseits die Allgemeinheit der Reaction durch Anwendung homologer Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe zu prüfen. Zunächst hat der Versuch folgendes gezeigt. Wenn man statt Essigsäure Propionsäure verwendet und im Uebrigen das Experiment gleich ausführt, so entsteht ebenfalls ausser Harz ein Oel von eigenthümlichem, dem Methyltolylketon ähnlichen Geruch, offenbar Aethyltolylketon, und aus der mit Natronlauge alkalisirten, filtrirten und mit Salzsäure gefällten Lösung wurde Paratoluylsäure vom Schmelzpunkt 167° erhalten. Sowohl am Keton wie an Säure ist die Ausbeute gering, weil die Reaction viel heftiger ist und viel Harz entsteht. Eingehender wurde die Reaction mit Essigsäure und den drei isomeren Xylenen studirt, wo die

Ausbeute an den respectiven Ketonen und Säuren eine verhältnissmässig günstige war. Von den sechs möglichen isomeren Xylylsäuren sind bis jetzt fünf bekannt, und es war von Interesse zu sehen, ob aus Essigsäure und Orthoxylol die sechste von der Stellung $\text{COOH}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:3$ mittelst der neuen Reaction nicht zu erhalten sei.

Wir begannen unsere Versuche mit reinem m-Xylol (von Kahlbaum in Berlin bezogen) und fanden, dass behufs Erzielung einer möglichst guten Ausbeute es rathsam ist, die Stoffe in beiläufig folgendem Gewichtsverhältniss einwirken zu lassen:

Das Kochen mit POCl_3 soll auch nicht zu lange dauern; bei Verarbeitung von 30 Grm. Xylol wurde der Process nach etwa einer Stunde unterbrochen, obwohl die Salzsäure-Entwicklung noch recht lebhaft vor sich ging.

Grössere Mengen Xylol auf einmal zu nehmen, ist nicht vortheilhaft, bei Verarbeitung von mehr als 50 Grm. war die Ausbeute stets schlecht.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher der Process stattfindet, so überschreitet sie nicht 125° im Innern des Kolben.

Die Ausbeute an Xylylsäure erreicht gut 10% des verarbeiteten Xylols.

Um die Xylylsäure aus der Schmelze zu erhalten wird sie nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und durch Scheidetrichter getrennt; es sind nämlich drei Partien zu unterscheiden:

1. eine harzige, sehr dickflüssige Masse;
2. Xylol, das einen Theil des Harzes gelöst enthält;
3. die wässrige Lösung des Chlorzinks und der Mineralsäuren.

Das Harz wird mit verdünnter Natronlauge heiss ausgezogen, und dann aus dem Filtrate die Xylylsäure durch Salzsäure als krystallinischer, gelblich-weisser Niederschlag gefällt. Auch das im Kohlenwasserstoff gelöste Harz wird nach Verjagen des ersteren auf gleiche Weise behandelt.

Die erhaltene Xylylsäure wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, dann in verdünnter Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und schliesslich aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die aus reinem m-Xylol erhaltene Säure ist die Orthoparaxylylsäure, $\text{CO}_2\text{H}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:4$. Sie schmolz bei 122° . Den gleichen Schmelzpunkt fanden auch Kekulé und E. Hepp¹⁾, während O. Jacobsen²⁾, Ador und Meier³⁾, E. Kreysler⁴⁾, W. Birukoff⁵⁾ 126° als Schmelzpunkt der Säure angeben.

Die Analyse unseres Präparates ergab folgende Zahlen:

0,1947 Grm. der Substanz gaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 71,7\%$ C und $6,91\%$ H.

Die Formel: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verlangt $72,0\%$ C u. $6,66\%$ H.

In ein Gemisch von 15 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 30 Grm. conc. Schwefelsäure wurden 1,5 Grm. der Orthoparaxylylsäure eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Lösung liess man erkalten und filtrirte die dabei ausgeschiedenen Krystalle auf einem mit Glaspfropfen lose verstopften Glastrichter ab. Sie wurden mit Wasser ausgewaschen, auf poröser Thonplatte getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Elementaranalyse ergab, dass das Produkt eine Dinitroxylylsäure war vom Schmelzp. 197° .

0,2007 Grm. der Substanz gaben 0,328 Grm. CO_2 und 0,0666 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 44,57\%$ C und $3,69\%$ H.

0,2171 Grm. gaben 22,8 Ccm. N bei 707 Mm. Bst. und $15^\circ = 11,88\%$ N.

Die Formel: $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ verlangt $45,0\%$ C, $3,33\%$ H und $11,67\%$ N.

Will man das neben der Xylylsäure gebildete Dimethylacetophenon gewinnen, so ist es rathsam, wenn es sich speciell um eine gute Ausbeute an Keton handelt, weniger POCl_3 zu nehmen (etwa $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2:\text{POCl}_3 = 3:2$) und 1 bis 2 Minuten nach Dunkelwerden der Flüssigkeit die Reaction zu unterbrechen. Das im Dampfstrom übergetriebene Keton und unveränderte Xylol werden aus dem Destillate mit Aether extrahirt, die ätherische Schicht durch Scheidetrichter getrennt, und der Aether abdestillirt. Wird der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zunächst ziemlich viel unverändertes Xylol über; von 200° ab destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches besonders aufgefangen und

¹⁾ Ber. 1874, S. 1418.

²⁾ Das. 1878, S. 18.

³⁾ Das. 1879, S. 1968.

⁴⁾ Das. 1885, S. 1712.

⁵⁾ Das. 1887, S. 870.

dann wiederholt rectificirt wurde. Es wurde so ein constant zwischen 224° — 225° bei 715 Mm. Bst. siedendes Produkt erhalten, welches, wie die Analyse zeigte, das gesuchte Orthoparadimethylacetophenon $\text{COCH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1:2:4$ war und jedenfalls mit dem von Ad. Claus¹⁾ durch Erhitzen von Metaxylol mit Chloracetyl und Aluminiumchlorid erhaltenen Keton identisch ist.

0,435 Grm. Substanz gaben 1,2871 Grm. CO_2 und 0,324 Grm. H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$:	Gefunden:
C	81,08	80,70 %
H	8,1	8,27 „

Die Ausbeute an Keton beträgt gut 25% des angewendeten Xylols. Hingegen wird auf diese Weise aus dem alkalischen Destillat nach Einengen und Fällern mit Salzsäure verhältnissmässig wenig Xylylsäure gewonnen.

5 Grm. des Ketons wurden in einem Kölbchen mit 11 Grm. Brom versetzt — also der theoretisch erforderlichen Menge, um das Dibromid zu erhalten — und dann etwa 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der ausgeschiedene Körper wurde schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem er sich nach zweimaliger Krystallisation in sehr schönen rhombischen Prismen ausscheidet. Er schmilzt bei 69° . Merkwürdiger Weise ergaben die Analysen zweifellos, dass es das Tribromsubstitutionsprodukt ist, welches auf diese Weise erhalten wurde.

1. 0,2825 Grm. Substanz gaben 0,4132 Grm. AgBr.

2. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,2109 Grm. CO_2 u. 0,045 Grm. H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{OBr}_3$:	Gefunden:
C	31,17	30,82 %
H	2,34	2,68 „
Br	62,34	62,24 „

Nachdem wir den Verlauf der Reaction am m-Xylol kennen gelernt hatten, wurden die gleichen Versuche mit den beiden anderen isomeren Xylen (ebenfalls von Kahlbaum bezogen) angestellt.

Das p-Xylol führte zur Xylylsäure $\text{COOH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1:2:5$, welche bei 132° schmilzt. Diese Säure wurde zuerst von Jakobsen²⁾ beschrieben.

¹⁾ Ber. 1886, S. 230.

²⁾ Das. 1881, S. 2111.

Das o-Xylol lieferte die Xylylsäure $\text{COOH}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:3:4$ mit dem Schmelzp. 163° .

Die aus dem käuflichen, nicht in die einzelnen Isomeren getrennten Xylol dargestellten Xylylsäuren hatten beträchtliche Abweichungen in den Schmelzpunkten; so erhielten wir eine bei 118° schmelzende Säure, während ein anderes Xylol zu einer Xylylsäure mit dem Schmelzp. 97° führte. Dies scheint die o-Xylylsäure zu sein ($\text{COOH}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:6$). Dass es wirklich Xylylsäure war, wurde durch Analysen bestätigt.

1. 0,1856 Grm. Substanz gaben 0,4909 Grm. CO_2 u. 0,1193 Grm. H_2O .
2. 0,1793 Grm. Substanz gaben 0,4735 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:	
C	72	72,13	72,02 %
H	6,66	7,14	7,10 „

Von den sechs theoretisch möglichen Dimethylbenzoësäuren wurden somit nach dem von uns angewandten Verfahren vier dargestellt. Niemals gelangten wir jedoch zur Mesitylsäure ($\text{COOH}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:3:5$) oder zur bisher unbekannten Xylylsäure $\text{COOH}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:3$. Das o-Xylol, aus welchem letztere Säure hätte entstehen können, giebt stets nur die Xylylsäure $\text{COOH}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:3:4$.

Als Metaxylol mit Buttersäure und Chlorzink erhitzt wurde, war nach Auflösung des Chlorzinks nur eine Schicht wahrnehmbar und schon nach geringem Zusatz von POCl_3 und kurzem Kochen nahm die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung an, worauf der Process sofort unterbrochen wurde. Aus der im Dampfstrom destillirten Schmelze wurde durch Ausschütteln des Destillates mit Aether ausser Xylol noch ein nach wiederholter Rectification zwischen 240° — 250° siedendes Oel gewonnen, von sehr angenehmem, ein wenig an Citronenöl erinnernden Geruch, das jedenfalls das Xylolpropylketon $\text{C}_8\text{H}_9\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ war. Die geringe Menge des Rohproduktes verhinderte uns, das Keton völlig rein darzustellen. Deshalb wurden auch bei der Elementaranalyse nur annähernd mit der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ stimmende Zahlen erhalten.

0,263 Grm. Substanz gaben 0,7836 Grm. CO_2 u. 0,2098 Grm. H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$:	Gefunden:	
C	81,82	81,26	%
H	9,09	8,86	„

Aus dem alkalischen Destillat wurde nach Einengen mit Salzsäure wenig Säure gefällt, die sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzp., 122° , als Orthoparaxylysäure erwies.

Die besten Ausbeuten sowohl an Ketonen, wie Carbonsäuren wurden aus Essigsäure und den drei isomeren Xylole erhalten. Aus Benzol konnten wir trotz Variation der Bedingungen weder Acetophenon, noch Benzoësäure erhalten. Bei Anwendung von Cymol muss das Kochen mit POCl_3 längere Zeit andauern, aber selbst in diesem Falle erhielten wir durch Ausziehen mit Natronlauge und Fällern mit Salzsäure nur wenig von der erwarteten Säure, die mehrmals durch Lösen in verdünnter Soda und Fällern mit Salzsäure gereinigt wurde. Die Elementaranalysen ergaben, dass es eine Cymolcarbonsäure war = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmelzp. 62° . Die Säure ist daher mit der von E. Paternó und P. Spica¹⁾ erhaltenen identisch. Aus Naphtalin und Essigsäure haben wir ebenfalls bei Anwendung dieser Reaction nichts erhalten, das Naphtalin blieb unverändert.

Obleich fast ein Dutzend Methoden zur Darstellung aromatischer Carbonsäuren existiren, so ist doch die von uns beschriebene deshalb von Interesse, weil gleichzeitig auch die Ketone entstehen und aus der Säure die relative Stellung der Ketongruppe bestimmt werden kann. Wahrscheinlich ist die intermediär entstehende Verbindung mit Phosphoroxychlorid die Ursache der die Ausbeute vermindernenden Verharzung. Wir haben daher das Phosphoroxychlorid zu umgehen gesucht und ein Gemenge von Chlorzink, Metaxylole und Acetylchlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt zunächst eine gelbliche Farbe an, die sich sehr bald in eine dunkelbraune verwandelt, worauf der Process beendigt ist. Bei Verarbeitung geringer Mengen war dies nach kaum 15 Minuten der Fall. Das Reactionsprodukt wurde zunächst mit Wasser erwärmt, um das Chlorzink zu entfernen; das dabei oben abgeschiedene braune Oel wurde im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Rückstand wurde fractionirt

---

¹⁾ JB. 1879, S. 725 u. Ber. 1879, S. 2366.

und gab eine Ausbeute von nahezu 25% an Dimethylacetonphenon. An Säure wird aber auf diese Weise nur wenig gewonnen. Der Vorgang mit Propionylchlorid verlief ebenso. Wir erhielten auf die nämliche Weise das schon früher von Ad. Claus und E. Fickert¹⁾ beschriebenen Xylyläthyketon, jedoch keine Säure.

Bemerkungen über die relative Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome;

von

Arnold Eiloart.

In ihrer Veröffentlichung „Ueber das Kohlenstoffatom und die Valenz“²⁾ stellen V. Meyer und Ed. Riecke folgenden Satz auf: „Für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt es zwei verschiedene Arten der Verkettung, eine solche, welche freie und verschieden gerichtete Rotation gestattet, eine zweite, welche dieselbe ausschliesst.“ Nun aber dehnt V. Meyer in seinem Vortrage über die Stereochemie³⁾ diese Theorie weiter aus, und giebt die Gründe an, welche ihn bestimmen, in der grossen Mehrzahl der Fälle freie Drehung⁴⁾ anzunehmen. Diese letzte Anschauung ist nun verändert worden. Jetzt wird folgende Meinung ausgesprochen: „Völlig freie Drehung wird vermuthlich nur bei Identität der Substituenten bestehen.“⁵⁾ Auch hier findet sich die das Perchloräthan betreffende Schlussfolgerung wiederholt. Bei dieser Substanz könnten nach Meyer, wenn keine Rotation stattfindet, wenigstens zwei Isomeren existiren, das eine, in welchem die Chloratome des einen Kohlenstoffatoms gerade gegenüber

¹⁾ Ber. 1886, S. 3182.

²⁾ Das. 21, 949.

³⁾ Das. 23, 567.

⁴⁾ Unter freier Drehung ist, wenn ich mir die Sache richtig vorstelle, zu verstehen, dass eine Drehung sämmtlichen Molekülen einer Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur zukommt.

⁵⁾ Auwers u. Meyer, Ber. 23, 2082.