

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergibt sich, dass der Thiacetessigester beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, *p*-Tolylhydrazin u. s. w. in Derivate des Phenylmethylpyrazolons übergeführt wird. Wir unterlassen es, die sich hieraus ergebenden Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution des Thiacetessigesters an dieser Stelle im Einzelnen weiter auszuführen, da dieselben im vollsten Einklange mit der inzwischen von Schönbrodt angeführten Spaltung des Thiacetessigesters in Thiodiglycolsäure stehen. Nur darauf wollen wir hinweisen, dass bei diesen Reactionen der Thiacetessigester sich ganz analog dem Acetessigester verhält, und dass man den ersteren schon aus diesem Grunde als ein einfaches, in der Methylengruppe substituirtes Derivat des Acetessigesters ansehen muss.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass weitere Versuche im Gange sind, um festzustellen, ob dem Thiacetessigester ähnliche Verbindungen erhalten werden können bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf alkylsubstituirt Acetessigester. Schon jetzt lässt sich darüber so viel sagen, dass hier jedenfalls die Reaction sehr viel weniger glatt als beim Acetessigester zu verlaufen scheint. Wir hoffen bald über die weiteren Ergebnisse unserer Untersuchung berichten zu können.

Göttingen, im September 1889. Universitätslaboratorium.

462. Hermann Müller und H. v. Pechmann:
Ueber α -Ketoaldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der folgenden Mittheilung, welche sich an die Publication des Einen von uns über den Benzoylformaldehyd ¹⁾ anschliesst, bringen wir nähere Angaben über diese Verbindung, sowie einige Beobachtungen über den *p*-Toluyaldehyd.

Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COH$.

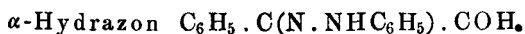
Während die 1.2-Diketone aus Nitrosoketonen durch Kochen mit Säuren erhalten werden können, ist es nicht möglich, auf diesem Wege α -Ketoaldehyde darzustellen, da sich dabei nur minimale Quantitäten

¹⁾ Diese Berichte XX, 2904.

der gesuchten Verbindungen bilden. Zur Darstellung des Phenylglyoxals ist man, wie schon früher beschrieben, darauf angewiesen, Nitrosoacetophenon successive mit Natriumbisulfit und kochender Schwefelsäure zu behandeln. Wir verfahren folgendermaassen:

Je 30 g Nitrosoacetophenon (1 Mol.) werden in einem Literkolben mit 120 g einer 35procentigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium übergossen und unter zeitweisem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis unter ziemlicher Erwärmung und lebhafter Reaction alles in Lösung gegangen und nach dem Abkühlen zu einer gelblichweissen Krystallmasse erstarrt ist. Nun wird mit Alkohol und einem Cubikcentimeter Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt und nach einiger Zeit abgesaugt. Dieses Product, die Verbindung des Nitrosokörpers mit dem schwefligsauren Salz, wird in Portionen von 30—40 g mit der 11fachen Menge 17procentiger Schwefelsäure in einem mit abwärts gerichtetem Kühler verbundenen Kolben so lange gekocht, bis ein Viertel der Gesamtmflüssigkeit abdestillirt ist. Aus dem Rückstand scheidet sich beim Erkalten das Hydrat des Phenylglyoxals in gelblichen Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Die Gewinnung der mit den Wasserdämpfen übergegangenenen, geringen Antheile des Aldehydes ist überflüssig. Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie.

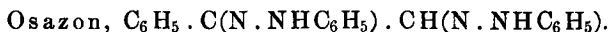
Der früheren Beschreibung der Verbindung ist hinzuzufügen, dass die geringsten Mengen ihrer, beim Kochen mit Wasser sich verflüchtigende Dämpfe heftig zum Niesen reizen. Sie krystallisirt am besten aus kochendem Wasser, und scheidet sich so in Form ihres Hydrates, das bei 73° schmilzt, ab. Dasselbe löst sich in ca. 35 Theilen Wasser von 20°. Der daraus durch Destillation gewonnene glasartige, wasserfreie Aldehyd krystallisirt auch nach Monate langem Stehen nicht; in Berührung mit Wasser, ja schon an feuchter Luft verwandelt er sich in krystallisirtes Hydrat. Beim Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 entsteht Benzoylameisensäure. Die Versuche, eine der Verwandlung des Bittermandelöls in Benzoin analoge Condensation herbeizuführen, waren erfolglos.



Lässt man auf eine wässrige Lösung des Aldehydes die einem Molekül entsprechende Menge Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure einwirken, so erhält man nach einiger Zeit einen braunen, krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper bildet gelbe Blättchen, die bei 142—143° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 12.50	12.68 pCt.

Zu der Annahme, dass die Hydratingruppe sich an den dem Phenylrest benachbarten α -Kohlenstoffatom befindet, halten wir uns deshalb für berechtigt, weil die Verbindung verschieden von dem bei 129° schmelzenden ω -Hydrazon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(N \cdot NHC_6H_5)$ ist, welches von Bamberger ¹⁾ und später von Stierlin ²⁾ aus Benzoylessigäther und Diazobenzolchlorid dargestellt worden ist. Dass letzteres thatsächlich ein Hydrazon und keine Azoverbindung ist, kann nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigäther nicht bezweifelt werden.



Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Phenylglyoxal mit zwei Molekülen essigsäuren Phenylhydrazins in wässriger Lösung, oder bequemer aus Nitrosoacetophenon und überschüssigem Phenylhydrazin. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 151 — 152° schmelzen.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_4$	Gefunden
N 17.83	18.05 pCt.

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem von E. Fischer dargestellten und von Laubmann ³⁾ näher beschriebenen Product aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin — ein neuer Beweis, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketonalkohole thatsächlich Osazone entstehen. Mit Eisenchlorid giebt sie die Osazonreaction.

Mandelsäure. Das Phenylglyoxal wird, wie schon früher mitgetheilt, durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Mandelsäure verwandelt und schliesst sich demnach in dieser Beziehung vollkommen an Glyoxal und Benzil an. Zur Gewinnung dieser Säure wird der Aldehyd oder bequemer die Bisulfitverbindung des Nitrosoacetophenons, in verdünnte Natronlauge eingetragen, nach erfolgter Lösung wenige Minuten gekocht, die Flüssigkeit angesäuert, durch ein Filter gegossen und mit Aether extrahirt. Man krystallisirt die Mandelsäure schliesslich zweckmässig aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin um. Schmeltpunkt 118° . Eine Verbrennung ergab die Reinheit der Substanz.

Berechnet für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C 63.17	63.25 pCt.
H 5.26	5.35 »

Nachdem die glatte Umwandlung des Phenylglyoxals in Mandelsäure unter dem Einflusse von Alkalien nachgewiesen ist, erscheinen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2564.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2120.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 247.

einige früher wahrgenommene Bildungsweisen dieser Säure in einem neuen Lichte. Das von Breuer und Zincke¹⁾ beobachtete Auftreten von Mandelsäure bei der Oxydation des Benzoylcarbinols mit alkalischer Kupferlösung lässt sich jetzt nicht einfacher interpretieren als mit der übrigens auch von Zincke²⁾ zur Discussion gebrachten Annahme, dass der Mandelsäure die intermediäre Entstehung von Benzoylformaldehyd vorausgeht. Für diese Erklärung spricht auch die Angabe Zincke's, dass er nur bei der Oxydation in alkalischer Lösung die Entstehung der genannten Säure beobachtet hat. Die von Engler und Wöhrle³⁾ ausgeführte Verwandlung des Acetophenondibromids in Mandelsäure beruht, wie dieselben richtig vermuthen, ebenfalls auf der vorübergehenden Bildung von Benzoylformaldehyd.

Phenylglyoxal und Ammoniak. Wie bereits erwähnt, besteht eine für den Aldehyd charakteristische Reaction, welche wegen ihrer Empfindlichkeit zum Nachweis sehr geringer Mengen geeignet ist, darin, dass in seiner verdünnten wässerigen Lösung durch Ammoniak ein weisser Niederschlag hervorgerufen wird. Wir haben den Körper, welcher auch aus der Bisulfitverbindung des Nitrosoacetons beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht, in etwas grösserer Menge dargestellt und ihn aus verdünntem Alkohol in gelblichweissen, glänzenden Blättern erhalten, welche bei 192—193^o schmelzen. Er ist ausserordentlich beständig und lässt sich destilliren. Er enthält Sauerstoff, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Basische Eigenschaften besitzt er nicht; von concentrirter Schwefelsäure wird er nicht verändert. Zur Feststellung seiner Constitution genügen die uns vorliegenden experimentellen Daten nicht. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet	
			für C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O	für C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O
C	77.62	77.52	77.4	77.9 pCt.
H	5.14	5.02	5.6	5.0 »
N	12.54	12.63	12.3	12.4 »

Ein Körper von der ersten Formel könnte sich durch Vereinigung von Ammoniak mit 1 Mol. Phenylglyoxal und 2 Mol. Bittermandelöl, welches aus dem ersteren durch Spaltung unter Wasseraufnahme entsteht, bilden nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XIII, 635.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 315. Vergl. auch V. Meyer, diese Berichte XIII, 2343 Anmerkung und Michael, diese Berichte XIV, 210.

³⁾ Diese Berichte XX, 2201.

Die gefundenen Zahlen stimmen indessen besser mit der zweiten, wasserstoffärmeren Formel überein. Auf eine Discussion dieser Resultate wollen wir vorläufig verzichten.

Phenylglyoxal und Hydroxylamin. Als wir diese beiden Substanzen in wässriger Lösung erwärmten, erhielten wir nicht das erwartete, von Schramm ¹⁾ aus Hydroxylamin und Dibromacetophenon gewonnene Dioxim des Ketoaldehydes, sondern einen davon verschiedenen, bei 219° schmelzenden Körper. Er ist in Alkalien löslich und bildet nach wiederholtem Ausfällen aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge durch Säuren ein weisses, am Lichte sich gelb färbendes Pulver. Unsere Vermuthungen über seine Constitution halten wir aus Mangel an Belegen zurück und geben die ausgeführten Analysen vorläufig ohne weiteren Commentar.

	Gefunden		Ber. für C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃
C	65.41	65.3	65.1 pCt.
H	—	4.64	4.4 »
N	14.4	14.0	14.2 »

Erwähnt sei nur noch, dass sich eine solche Verbindung nach der Gleichung:



bilden müsste.

p-Toluyllformaldehyd, *p*-Toluylglyoxal C₆H₄(CH₃).CO.CO.H.

Nitroso-*p*-tolylmethylketon, C₆H₄(CH₃).CO.CH(NO.H). Diese Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für die Darstellung des genannten Ketoaldehydes bildet, wurde nach der Methode von Claisen aus dem bei 227° siedenden *p*-Tolylmethylketon, Amylnitrit und Natriumalkoholat bereitet. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose Nadeln, die bei 100° schmelzen.

	Ber. für C ₉ H ₉ NO ₂	Gefunden
C	66.26	66.26 pCt.
H	5.52	5.63 »
N	8.58	8.2 »

Hydrat des *p*-Toluylglyoxals, C₆H₄(CH₃).CO.CH(OH)₂. Der Körper wird aus dem Nitrosoketon nach dem für die Darstellung des Phenylglyoxals angegebenen Verfahren erhalten. Er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, verfilzten Nadeln, welche beim Erhitzen im Capillarrohr bei 95° entweichen und bei 100—102° schmelzen.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₃	Gefunden	
C	65.06	64.98	65.12 pCt.
H	6.02	6.15	6.00 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2186.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwieriger in Wasser und Ligroin. Seine Dämpfe reizen zum Niesen. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure wird letztere grün. Gegen Alkalien verhält er sich wie Phenylglyoxal. Wie letzteres reducirt er in der Kälte alkalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 wird er zu Toluylameisensäure, durch alkalisches Permanganat zu *p*-Toluylsäure (Schmp. 180°) oxydirt. Aus der Entstehung der letzteren Säure folgt auch direct, dass der beschriebene Aldehyd ein Paraderivat des Benzols ist.

O s a z o n, $C_6H_4(CH_3) \cdot C(N - NHC_6H_5) \cdot CH(N - NHC_6H_5)$.
Erwärmt man eine Lösung des Aldehydes mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin 30 Minuten auf dem Wasserbad, lässt erkalten und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man das Osazon in schön gelben Nadeln, die bei 145° schmelzen und die Osazonreaction geben.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4$	Gefunden
17.1	16.5 pCt.

Unser Vorhaben, einen α -Ketoaldehyd der Naphtalinreihe darzustellen, blieb unausgeführt. Wir erwähnen nur, dass wir bei der Darstellung des dazu erforderlichen Naphtylmethylketons durch Destillation des Rohproductes mit Wasserdampf farblose, angenehm riechende Oeltropfen erhielten, die in der Kälte erstarrten. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Ketons.

Ber. für $C_{12}H_{10}O$	Gefunden
C 84.70	84.44 pCt.
H 5.88	5.84 »

Sie schmilzt bei 51—52° und siedet bei 300—301°. Da sie bei der Oxydation β -Naphtoësäure liefert, ist sie als β -Naphtylmethylketon anzusprechen und demnach verschieden von dem von Claus und Feiss¹⁾ beschriebenen, bei 34° schmelzenden α -Keton, aber vielleicht identisch mit dem Körper von Pampel und Schmidt²⁾, welchen dieselben übrigens nicht in reinem Zustand unter den Händen gehabt haben. Es geht daraus hervor, dass bei der Aluminiumchloridreaction aus Naphtalin und Acetylchlorid sowohl das Keton der α -, als dasjenige der β -Reihe entsteht.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3180.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2896.