

240. August Klages: Ueber die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern.

I. A. Klages und G. Lickroth: Das Verhalten des Ketonrestes und der Carboxylgruppe.

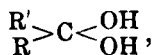
(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor einiger Zeit berichteten Allendorff und Klages¹⁾ über Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure, die sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

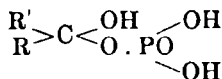
Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen hat gezeigt, dass sich dieselben ziemlich allgemein bilden und in ganz eigenartiger Weise eine Spaltung der Ketone durchzuführen gestatten.

Das Zustandekommen der Doppelverbindungen war bisher nur in der Gruppe des Acetophenons beobachtet worden; doch liess sich zeigen, dass die Reaction nicht an das Vorhandensein der Acetylgruppe geknüpft ist, denn auch Propionylketone vereinen sich leicht mit Orthophosphorsäure.

Die Verbindungen bestehen durchweg aus einem Molekül des Ketons und einem Molekül Orthophosphorsäure. Man kann sie betrachten als Phosphorsäureester der an sich unbeständigen Orthoketone,



und ihnen die Formel



zuertheilen.

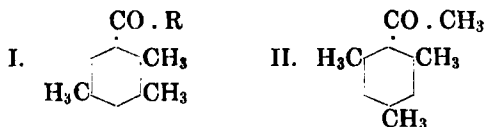
Aether derartiger Orthoketone sind in letzter Zeit durch die Untersuchungen Claisen's²⁾ bekannt geworden.

Dagegen scheint die Bildung der Phosphorsäureester an räumliche Verhältnisse im Molekül geknüpft zu sein, denn bei alle den Ketonen, deren Ketongruppen sich zwischen 2 Alkylen befinden, tritt die Addition der Phosphorsäure nicht ein. Wie bei der Esterbildung aromatischer Säuren findet auch hier eine Raumvergrösserung des mittelständigen Atomcomplexes durch Anlagerung von Phosphorsäure statt, die nicht zu Stande kommen kann, wenn *o-o*-Substituenten vorhanden sind.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1298.

²⁾ Diese Berichte **29**, 1005; **31**, 1010.

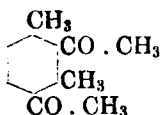
So liefert Acetyl- und Propionyl-Pseudocumol (I)



leicht eine Doppelverbindung, während die Addition der Phosphorsäure beim Acetomesitylen (II) ausbleibt.

Ebenso indifferent verhielten sich Acetotriäthylbenzol, Acetodurool und Propionylpentaäthylbenzol: es handelt sich daher nicht um die Natur und Anzahl der Alkyle, sondern lediglich um die Stellung derselben im Molekül.

Besonders interessant zur Beurtheilung dieser Frage erschien das Verhalten des Diaceto-*m*-xylols, einer Verbindung, die von Victor Meyer bei der Acetylierung des *m*-Xylols erhalten wurde und der die Formel

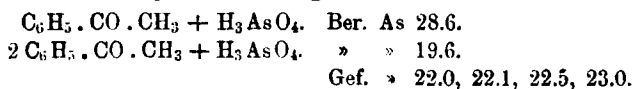


zukommt.

Die beiden Acetylgruppen mussten sich verschieden verhalten: die eine sollte zur Addition von Phosphorsäure befähigt sein, die andere nicht. Und das ist auch in der That so. Das Diaceto-*m*-xylol nimmt beim Behandeln mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure nur ein Molekül derselben auf. Dagegen verhielt sich das Diacetobenzol, das ebenfalls untersucht wurde, ganz normal: es trat in diesem Falle die Addition von 2 Molekülen Phosphorsäure ein.

Auch die Arsensäure ist im Stande, mit Ketonen Additionsproducte zu liefern. Acetophenon vereinigt sich damit unter Erwärmung und bildet eine aus Alkohol ausgezeichnet krystallisirende Verbindung vom Schmp. 97°, die in Bezug auf ihr chemisches Verhalten den Phosphorsäurederivaten gleicht.

Trotzdem scheint keine einheitliche Substanz vorzuliegen, denn eine grosse Anzahl von Arsenbestimmungen lieferte Werthe, die zwischen 22 und 23 pCt. Arsen ergaben.



Erhitzt man nun diese Doppelverbindungen, oder was dasselbe sagen will, kocht man die Ketone mit Phosphorsäure unter Rückfluss, so verhalten sie sich recht verschieden.

Sie bleiben entweder unverändert, oder sie werden unter Abspaltung des ganzen Ketonrestes in die Stammkohlenwasserstoffe zurückgespalten.

Diese Spaltung steht im Gegensatze zur Spaltung der Ketone mit Kalilauge.

Werden fettaromatische Ketone intensiv mit Aetzkali behandelt, so tritt Spaltung ein; sie erfolgt beim Acetophenon zwischen der Carbonylgruppe und dem aliphatischen Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Es bildet sich Methan und Benzoëssäure. Leichter tritt diese Spaltung ein bei Acetophenonen, die negative Substituenten, wie Chlor, in der Seitenkette enthalten, so z. B. beim Dichloracetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$.

Anders bei der Phosphorsäure. Erfolgt hier die Spaltung, so tritt sie ein zwischen dem Benzolkern und der Carbonylgruppe:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; es bildet sich eine Fettsäure und ein aromatischer Kohlenwasserstoff.

In dem einen Falle verhält sich also Acetophenon wie benzoylirtes Methan, im anderen Falle wie acetylirtes Benzol.

Durch die Verseifung mit Phosphorsäure ist ein Mittel gegeben, aus aromatischen Ketonen die Benzolkohlenwasserstoffe direct zu erhalten, denn die Verseifung durch Kali oder die Oxydation führt nur bis zu der aromatischen Säure, aus der durch Destillation mit Natronkalk die Kohlensäure noch abzuspalten ist. Andererseits liefert sie vortreffliche Ausbeuten, und da die Ketone leicht rein erhalten werden können, eignet sich die Methode besonders zur Darstellung reiner Kohlenwasserstoffe.

Aus dem gut krystallisirenden Diacetomesitylen, dem Diacetodul und Diacetoisodul, dem Diacetotriäthylbenzol konnten daher leicht Mesitylen, Dulol und Isodulol, sowie Triäthylbenzol in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Beim Diacetomesitylen und Dipropionydulol ist die Spaltung innerhalb einer halben Stunde eine vollkommene. Beim Acetotriäthylbenzol musste längere Zeit erhitzt werden. — Die Wirkung der Phosphorsäure kann nicht durch jene der Kalilauge ersetzt werden. Es wurden Parallelversuche darüber angestellt. Hierbei zeigte sich, dass die Ketone: Dipropionydulol, Acetyldulol, Diacetylmesitylen selbst nach 8-stündigem Kochen mit Kalilauge (2 Theile KOH auf 3 Theile H_2O) so gut wie gar nicht angegriffen waren.

Je 2 g dieser Ketone wurden mit 10 g Kalilauge 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, alsdann mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene feste Keton abfiltrirt.

Die alkalischen Laugen wurden angesäuert und ausgeäthert. Es liess darin sich keine Spur einer organischen Säure nachweisen.

Concentrirte Schwefelsäure (von 90 pCt.) löst Diacetyldurol und Dipropionyldurol beim Erwärmen unter schwacher Gelbfärbung auf. Erhitzt man stärker, so tritt Schwärzung ein und das Keton wird zerstört. Verdünnte Schwefelsäure wirkt beim Kochen nicht ein.

In der Reihe des Thiophens¹⁾ ist dagegen die Abspaltbarkeit des Ketonrestes durch Schwefelsäure wiederholt beobachtet worden.

In Betreff der fettaromatischen Ketone liegen einige vereinzelte Fälle vor, bei denen durch Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur unter Zerstörung des Ketonrestes Sulfosäuren des Benzols²⁾ gebildet wurden.

Da die Abspaltbarkeit des Ketonrestes in der Reihe des Mesitylens so leicht stattfindet, lässt sich auch die von Weyl³⁾ gemachte Beobachtung leicht verstehen, dass sich bei Mesitylketonen der Ketonrest leicht durch einen anderen Säurerest »verdrängen« lässt.

Aus Acetylmesitylen erhielt Weyl beim Behandeln mit Aluminiumchlorid und einem Ueberschuss von Propionylchlorid Dipropionylmesitylen und umgekehrt aus Propionylmesitylen mit Acetylchlorid Diacetylmesitylen.

Diese »Verdrängung« beruht auf der Abspaltung des ursprünglichen Säurerestes unter Rückbildung von Mesitylen, das nun seinerseits mit dem im Ueberschuss angewandten, neuen Säurechlorid (4-fache Menge des sich absplaltenden Chlorides) reagirt.

Das Mesitylen vereinigt sich eben mit der im Ueberschuss vorhandenen reagirenden Substanz, eine Voraussetzung, die der Versuch bestätigte:

5 g Mesitylen wurden mit 5 g Butyrylchlorid und 15 g Acetylchlorid versetzt, 25 g Petroläther hinzugefügt und 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach der Verarbeitung des Reactionsproductes in der üblichen Weise resultirten 5.1 g reines Acetomesitylen. Butyrylmesitylen war nicht gebildet worden.

Wie bereits erwähnt, tritt die Spaltung fettaromatischer Ketone nicht immer ein, sondern es zeigten sich gewisse Regelmässigkeiten in dem Verhalten der Ketone, die besonders deutlich zu Tage traten, als der Verlauf der Reaction zeitlich verfolgt wurde.

Die Verseifung wurde in der Weise ausgeführt, dass 10 g des Ketones mit 60 g syrupöser Phosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht wurden. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der gebildete Kohlenwasserstoff mit Dampf abdestillirt.

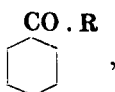
¹⁾ Diese Berichte 19, 678.

²⁾ Diese Berichte 19, 2624.

³⁾ Dissertation Heidelberg 1898.

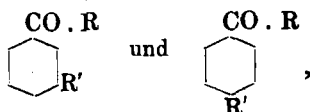
Dabei ergab sich Folgendes:

Ketone vom Typus



wie das Acetyl-, Propionyl- und Butyryl-Benzol wurden nicht gespalten.

Ebenso indifferent verhielten sich Ketone, die in *m*- oder in *p*-Stellung zum Ketonrest Alkyle enthielten:



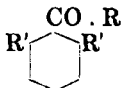
wie das *m*-Aceto- und *p*-Aceto-Toluol, sowie *p*-Propionyläthylbenzol.

Dagegen wurden solche Ketone gespalten, die in Orthostellung oder in Di-Orthostellung Alkyle enthielten: die

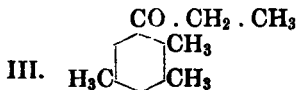
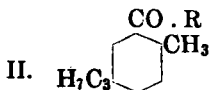
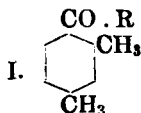
Ketone vom Typus



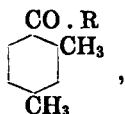
waren unter den Versuchsbedingungen in 8 Stunden zu 20—30 pCt. gespalten, während solche, deren Di-Orthostellung besetzt ist, in dieser Zeit vollkommen (100 pCt.) gespalten wurden:



Die Anwesenheit einer weiteren Anzahl Alkyle, sowie die Natur des aliphatischen Ketonrestes ist ohne bemerkenswerthen Einfluss auf den Verlauf der Reaction: Aceto-*m*-Xylol (I) liefert dieselbe Ausbeute an Kohlenwasserstoff, wie das Aceto-*p*-Cymol (II) und das Aceto-*p*-Xylol. Und ihnen reiht sich das Propionylpseudocumol (III) an.



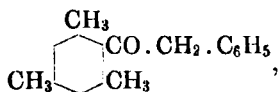
Indifferent wie das *m*- und *p*-Acetotoluol verhält sich andererseits, das Aceto-*o*-Xylol:



dessen Alkyle in *m*- und in *p*-Stellung zum Ketonreste orientirt sind.

Dagegen werden Aceto- und Diaceto-Mesitylen, Diacetoduro, Dipropionyldurol, Acetotriäthyl- und Propionylpentaäthyl-Benzol vollkommen gespalten: allen diesen Ketonen ist die Diorthostellung gemeinsam.

Dahin gehört auch das Verhalten eines Trimethyldesoxybenzoins der Formel:



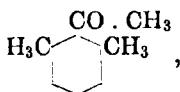
das synthetisch erhalten wurde.

Während Desoxybenzoïn, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Phosphorsäure beim Kochen nicht verändert wird, wird das *s*-Trimethyldesoxybenzoïn leicht und vollständig in Mesitylen und Phenyllessigsäure zerspalten.

Aus diesen experimentellen Daten geht hervor, dass es sich bei der Verseifung der Ketone durch Phosphorsäure nicht um die Anzahl und die Natur der substituierenden Säurereste und Alkyle handelt, sondern um die Anordnung derselben im Molekül.

Wir zögern daher nicht, die obigen Erscheinungen auf dieselben Gründe zurückzuführen, die von Victor Meyer für das Zustandekommen der Ester und Oxime geltend gemacht worden sind, d. h. die Abspaltung des Ketonrestes als einen Vorgang zu betrachten, der durch räumliche Verhältnisse bedingt ist.

Von entscheidender Bedeutung für diese Frage würde das Verhalten des Ketons,



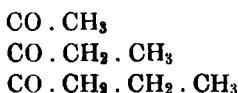
sein, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das Keton kann mit Sicherheit nur aus der *o-o*-Dimethylbenzoësäure und Zinkmethyl nach der Methode von Freund erhalten werden. Die Synthese desselben ist bisher an der Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmateriales gescheitert. Da mir jedoch durch die Güte der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin jetzt grössere Mengen des benachbarten Xylidins (1, 3, 2) zur Verfügung stehen, so wird sich die Synthese desselben realisiren lassen.

Nach den Untersuchungen Victor Meyer's über die räumliche Wirkung der Substituenten auf die Esterbildung ist anzunehmen, dass auch die Abspaltbarkeit des Ketonrestes abhängen wird von der relativen Raumerfüllung der beiden Nachbarn: insofern als die sterische

Wirkung der Methylgruppe $\text{CH}_3 = 15$ kleiner ist, als etwa die des Broms $\text{Br} = 80$.

Nicht abhängig ist sie von der Atomzahl der Alkyle und des Ketonrestes selbst, da bei diesen nur das erste, direct an den Benzolkern gebundene Kohlenstoffatom sterisch wirkt, wie aus dem gleichartigen Verhalten der Gruppen

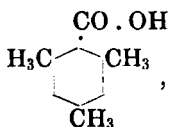


bei der Spaltung hervorgeht. Ebenso wirken stereochemisch die kleinen aliphatischen Alkoholradicale CH_3 genau so wie die atomreicheren C_2H_5 . Acetomesitylen und Acetotriäthylbenzol zeigen die gleiche Spaltbarkeit.

Als eine notwendige Folgerung ergibt sich weiter, dass auch solche Verbindungen durch Phosphorsäure leicht spaltbar sein werden, welche die Carbonylgruppe in Verbindung mit einem andern Element als Kohlenstoff enthalten, etwa in Verbindung mit Wasserstoff, den Halogenen oder der Hydroxylgruppe.

Derartige Verbindungen sind aber in erster Linie die Aldehyde und Carbonsäuren, wobei die Atomgruppierung $-\text{CO} \cdot \text{Cl}$ nicht der Untersuchung bedarf, da sie den Säurechloriden entspricht, deren Verhalten sich mit demjenigen der Säuren selbst decken würde.

In der That hat das Verhalten der Mesitylencarbonsäure,



diese Forderung durchaus bestätigt.

3.2 g reiner Mesitylencarbonsäure wurden mit der 6-fachen Menge Phosphorsäure 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Es trat nach dem Schmelzen der Carbonsäure bei ca. 160° lebhafte Kohlensäureabspaltung ein, die leicht durch Barytwasser erkannt werden konnte.

Bei weiterem Erhitzen sublimirte ein Theil der Säure in das Kühlrohr, wurde aber durch das sich abspaltende Mesitylen gelöst, sodass die Krystalle nach kurzer Zeit aufgezehrt waren.

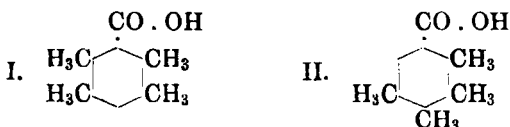
Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und destillirt.

Die Ausbeute an reinem, über Natrium destillirtem Mesitylen betrug 1.3 g = ca. 50 pCt. der Theorie.

Der Versuch wurde mit der gleichen Menge wiederholt, die Zeit auf 4 Stunden ausgedehnt.

Die Ausbeute betrug nunmehr 1.7 g reines Mesitylen statt 2.4 g der Theorie, neben etwas unveränderter Mesitylencarbonsäure.

Aehnlich wie die Phosphorsäure wirkt die Salzsäure, besonders leicht aber Jodwasserstoffsäure, Sdp. 127°, ein. Durch diese wird Mesitylencarbonsäure schon bei 140° (im Xyloldampfe) vollkommen gespalten; ebenso verhält sich die Durolcarbonsäure (I), die bei 160° in Kohlensäure und Durol zerfällt. Dagegen bleibt die Phenitolcarbonsäure (II)



unter denselben Bedingungen unverändert.

Diese Beobachtungen regen zum Studium der aromatischen Carbonsäuren in Bezug auf die Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe an.

Von der Pentamethylbenzoësäure¹⁾ wird angegeben, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Pentamethylbenzol und Kohlensäure zerfällt.

Die Ketone der Benzophenongruppe werden durch Phosphorsäure anscheinend schwerer gespalten.

Benzoyl-*m*-Xylol lieferte nach 8 Stunden 20 pCt. des Kohlenwasserstoffes; Benzoylmesitylen und Benzoyltriäthylbenzol dagegen in derselben Zeit 30 pCt.

Dieselbe Spaltung wird durch Schwefelsäure oder schmelzendes Kali hervorgerufen, wobei im ersten Falle die Sulfosäure des Kohlenwasserstoffes entsteht²⁾, im andern Mesitylen und Benzoësäure.

I. Ketone ohne substituierende Alkyle.

Acetophenon. 20 g Acetophenon wurden mit 120 g Phosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde mit Wasser versetzt und das Product mit Dampf destillirt. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen trat etwas Benzoësäure als Verseifungsproduct auf. Zurückgewonnen wurden 18 g reines Acetophenon.

In Bezug auf die Phosphorsäureverbindung des Acetophenons ist nachzutragen, dass dieselbe schon durch Anilin in ätherischer Lösung zersetzt wird.

Als eine ätherische Lösung der Doppelverbindung mit einer ätherischen Lösung von Anilin zusammen gebracht wurde, schied sich ein Krystallbrei ab, der nach dem Auswaschen mit Aether bei 180° schmolz und in Wasser leicht löslich war. Er erwies sich als Anilinphosphat:

¹⁾ Diese Berichte 22, 1221.

²⁾ Diese Berichte 19, 2879; Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 488.

0.3023 g Sbst.: 0.1201 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0.4021 g Sbst.: 0.1589 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ber. P 10.9.

Gef. » 11.06, 11.05.

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Phosphorsäure mit Anilin entstand dasselbe Product. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln.

Die Doppelverbindung von Arsensäure mit Acetophenon bildet sich leicht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Arsensäure mit Acetophenon und Verdunsten der Lösung im Vacuum. Die gebildeten Krystalle wurden auf Thon abgepresst, mit wasserfreiem Benzol gewaschen und analysirt.

0.5198 g Sbst.: 0.2422 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

0.613 g Sbst.: 0.2919 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

0.3021 g Sbst.: 0.1382 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

0.4011 g Sbst.: 0.1828 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{AsO}_4\text{H}_3$. Ber. 19.6. Gef. 22.5, 23.0, 22.1, 22.0.

Trotz vieler Versuche konnten keine stimmenden Zahlen erhalten werden. Die Substanz ist daher trotz ihres constanten Schmelzpunktes 96° wahrscheinlich nicht einheitlicher Natur. Die Doppelverbindung entsteht ferner leicht beim Auflösen von fester Arsensäure in Acetophenon oder beim Versetzen syrupöser Arsensäure mit Acetophenon.

Propionylbenzol.

Das Propionylbenzol wurde beim Kochen mit Phosphorsäure ebenfalls nicht zersetzt.

Ebenso verhielt sich das

Butyrylbenzol.

Dasselbe wurde aus Butyrylchlorid und Benzol¹⁾ erhalten. Sdp. 112° bei 14 mm. 9 g desselben wurden mit 54 g Phosphorsäure 8 Stdn. gekocht und das Product mit Dampf destillirt.

Es wurden 7.5 g des Ketons zurückerhalten. Eine geringe Menge war verharzt. Benzol hatte sich nicht gebildet.

II. Ketone mit *p*-Substituenten.

p-Acetotoluol.

Dasselbe wurde aus Toluol und Acetylchlorid gewonnen. Es destillirte bei 116° unter 23 mm Druck, bei 219° unter gewöhnlichem Druck. Mit Phosphorsäure bildet es eine gut krystallisierende Doppelverbindung. Dieselbe schmilzt bei 90° .

0.2101 g Sbst.: 0.1011 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$. Ber. P 13.36. Gef. 13.4.

Beim Kochen mit Phosphorsäure blieb das Keton unverändert.

¹⁾ Ann. d. Chem. [5] 26, 467.

p-Acetoäthylbenzol.

12 g Aethylbenzol wurden mit 15 g Acetylchlorid und 50 g Petroläther gemischt und alsdann 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das Product mit Eis zersetzt und in der üblichen Weise verarbeitet.

Es wurden 12 g des Ketons erhalten, das bei 23 mm bei 130° übergang, bei gewöhnlichem Druck bei 236° sott. Das spec. Gewicht betrug 0.991 $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$.

Von Béhal¹⁾ ist dasselbe Keton auf complicirtem Wege erhalten worden.

Die Doppelverbindung mit Phosphorsäure entsteht langsam und zeichnet sich durch grosse Zerfliesslichkeit aus. Der Schmelzpunkt konnte daher nicht genau bestimmt werden. Er liegt bei ca. 30°.

0.3991 g Sbst.: 0.1845 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$. Ber. P 12.6. Gef. P 12.9.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäure tritt keine Spaltung des Ketons ein.

p-Propionyläthylbenzol.

15 g Aethylbenzol wurden mit 20 g Propionylchlorid und 50 g Ligroin versetzt, und 25 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 3 Stdn. wurde das Product auf Eis gegossen und verarbeitet.

Es gingen 16 g eines farblosen Oeles bei 150° und 34 mm Druck über.

0.1317 g Sbst.: 0.3927 g CO_2 , 0.1013 g H_2O .

0.1668 g Sbst.: 0.4991 g CO_2 , 0.1308 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.48, H 8.64.

Gef. » 81.32, 81.6, » 8.55, 8.72.

Das Keton ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von intensiv süßlichem Geruch. Spec. Gewicht 0.986 $\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 246°. Beim Kochen mit Phosphorsäure wird das Keton nicht gespalten.

Das Oxim bildet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat.

Es bildet grosse, rhombische Tafeln beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Ligroin. Dieselben schmelzen bei 58—59°.

$C_{11}H_{15}ON$. Ber. N 7.9. Gef. 8.2.

¹⁾ Bl. [3] 9, 705.

Die Aether der Oxyketone verbinden sich ebenfalls mit Phosphorsäure. Beim Erhitzen spalten sie, im Gegensatz zu den alkylirten Ketonen, den Ketonrest ab.

Dahin gehören das: *p*-Acetoanisol.

Dasselbe wurde aus Anisol und Acetylchlorid¹⁾ erhalten und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es siedet unter 26 mm bei 152–154°, unter gewöhnlichem Druck bei 256°.

1.6 g des Ketons wurden mit 1 g syrupöser Phosphorsäure schwach erwärmt. Es trat Auflösung ein und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Dieselbe wurde mit Aether zerrieben und auf Thon abgepresst. Der Schmelzpunkt lag bei 86°. An der Luft ist die Doppelverbindung ziemlich beständig, durch Kochen mit Wasser wird sie völlig zersetzt.

0.2894 g Sbst.: 0.131 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_9H_{10}O_2 \cdot H_3PO_4$. Ber. P 12.5. Gef. P 12.6.

8 g Acetoanisol lieferten beim Kochen mit 50 g Phosphorsäure in 4 Std. 40 pCt. Anisol, in 10 Std. 70 pCt. des Spaltungsproductes (4 g reines Anisol).

Das *p*-Acetophenetol²⁾ bildet eine gut krystallisirende Doppelverbindung vom Schmp. 81°.

0.1821 g Sbst.: 0.0784 g $Mg_7P_2O_7$.

$C_{10}H_{12}O_2 \cdot H_3PO_4$. Ber. P 11.8. Gef. P 12.0.

Das *p*-Propionylanisol³⁾ verbindet sich nicht mit Phosphorsäure.

Kocht man es damit, so wird die Propionylgruppe abgespalten.

10 g Propionylanisol lieferten beim Kochen mit 60 g Phosphorsäure in 8 Std. 2.7 g reines, über Natrium destillirtes Anisol.

III. Ketone mit *m*-Substituenten.

m-Acetotoluol.

Dieses Keton soll unter bestimmten Bedingungen bei der Friedel-Craft'schen Reaction neben der *o*- und *p*-Verbindung entstehen⁴⁾. Ausserdem ist es von Buchka⁵⁾ aus der *m*-Toluylsäure über das Calciumsalz erhalten worden.

Wir haben es aus *m*-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl nach der Methode von Freund bereitet.

Die *m*-Toluylsäure wurde von Kahlbaum bezogen und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1202.

²⁾ Diese Berichte 23, 1205.

³⁾ Diese Berichte 23, 1203.

⁴⁾ Bl. 42, 95.

⁵⁾ Diese Berichte 20, 1766.

m-Toluylsäurechlorid.

15 g Toluylsäure wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und langsam 25 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Alsdann wurde auf dem Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung im Vacuum fractionirt.

Es destillirten unter 38 mm Druck bei 120° 12 g des Säurechlorides über als farbloses Oel, das ein spec. Gew. von $1.173 \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ besass.

Darstellung des Ketons.

12 g Toluylsäurechlorid wurden in Portionen von ca. 2 g in 20 g mit Eis gekühltes Zinkmethyl eingetragen. Nach jeder Zugabe wurde etwas erwärmt, dann wieder abgekühlt, eine neue Portion Chlorid zugefügt und so fort, bis das gesammte Chlorid in Reaction getreten war. Auf diese Weise war es möglich, die Reaction in die Gewalt zu bekommen und eine einigermaassen gute Ausbeute zu erhalten.

Das Reactionsproduct wurde nunmehr mit Aether verdünnt, mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, dann der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt.

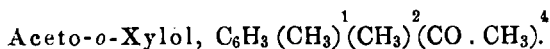
Bei 16 mm ging von $107-113^{\circ}$ eine Fraction über, eine zweite bei 15 mm von $152-155^{\circ}$.

Die letztere erstarrte rasch und erwies sich als Toluylsäure. Die erste Fraction wurde mit etwas Kalilauge gewaschen und destillirt.

Sie lieferte das reine Keton vom Siedepunkte 220° und einem spec. Gew. $0.986 \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$.

Die Ausbeute an Keton betrug nur ca. 2 g.

4 g des Ketons wurden mit 24 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht. Toluol wurde als Spaltungsproduct nicht erhalten.



Dieses Keton gehört ebenfalls in diese Kategorie. Es enthält einen Substituenten in *p*- und einen in *m*-Stellung. Beide Stellungen beeinflussen die Abspaltbarkeit des Ketonrestes nicht.

Es konnte leicht aus *o*-Xylol¹⁾ und Acetylchlorid erhalten werden. Mit Phosphorsäure bildet es eine Doppelverbindung vom Schmp. 97° .

0.2012 g Sbst.: 0.091 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Ber. P 12.7. Gef. P 12.7.

Erhitzt man das Keton mit Phosphorsäure, so tritt in geringem Umfange Verharzung ein. Xylol bildet sich jedoch nicht.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 41, 409.

IV. Ketone mit Ortho-Substituenten. o-Aceto-toluol.

Das Keton wurde aus reiner o-Toluylsäure bereitet.

Chlorid der Ortho-Toluylsäure.

40 g Toluylsäure wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und dazu ein Ueberschuss von 70 g Phosphorpentachlorid gegeben. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Es wurde darauf ein Theil des Chloroforms abdestillirt und nach dem Erkalten die klare Lösung von dem ausgeschiedenen Pentachlorid abgegossen und im Vacuum fractionirt. Bei 29 mm Druck ging das Chlorid von 110—111° über. Ausbeute ca. 12 g. Bei weiterem Erhitzen destillirte als Hauptproduct eine Substanz vom Siedepunkte 220—221° bei 18 mm, die zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Es waren ungefähr 20 g.

Aus Lignoïn krystallisirte die Verbindung in grossen, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 39°. Sie erwies sich als identisch mit dem von Racine¹⁾ dargestellten Anhydrid der Orthotoluylsäure. Racine erhielt es durch Behandlung der Säure mit Phosphoroxychlorid, giebt als Schmp. 36—38° an und erwähnt noch, dass es oberhalb 325° unzersetzt siedet.

Das Anhydrid konnte durch Kochen mit einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid in das Säurechlorid umgewandelt werden.

20 g Anhydrid wurden mit 35 g Phosphorpentachlorid und 20 g Trichlorid eine Stunde unter Rückfluss gekocht und das Product ohne Weiteres im Vacuum fractionirt. Das Chlorid destillirte bei 21 mm von 100—102°.

Darstellung des Ketons.

18 g Orthotoluylochlorid wurden allmählich zu 30 g Zinkmethyl gegeben. Das Zinkmethyl befand sich in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war. Zuerst wurde das Zinkmethyl auf 0° abgekühlt. Nachdem ungefähr 2 g Chlorid hinzuge-tröpfelt waren, wurde das Kühlbad entfernt und statt dessen ein heisses Wasserbad unter den Kolben gehalten, bis der Inhalt zu sieden begann. Hierauf wurde wieder abgekühlt, 2 g Chlorid zutröpfeln lassen und von Neuem erwärmt. Nachdem auf diese Weise die 18 g hinzugefügt waren, wurde noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbad gekocht, mit Aether aufgenommen, gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Zwischen 100—110° und 29 mm Druck ging ein farbloses Destillat über. Es wurde mit Kalilauge erwärmt, um etwa vorhandenes Chlorid zu zerstören, und dann unter gewöhnlichem Druck destillirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 74.

Zwischen 212° und 214° ging das reine Keton über; die Hauptmasse bei 213° (corr. 216°). Spec. Gew.: $1.026 \left(\begin{smallmatrix} 20^{\circ} \\ 4^{\circ} \end{smallmatrix} \right)$.

0.1311 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 und 0.0885 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 80.6, H 7.46. Gef. C 80.3, H 7.5.

5 g *o*-Acetotoluol wurden mit 30 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht. Es wurden 0.8 g Toluol erhalten, was einer Ausbeute von 30 pCt. entspricht.

Aceto-*p*-xylol.

Ueber die Phosphorsäureverbindung dieses Ketons sowie die Spaltbarkeit desselben ist bereits von Allendorff¹⁾ berichtet worden.

Aceto-*m*-xylol.

Es wurde aus *m*-Xylol²⁾ und Acetylchlorid dargestellt und durch Destillation im Vacuum rein erhalten. Sdp. 125° bei 18 mm.

Die Phosphorsäureverbindung schmilzt bei $104-105^{\circ}$, ist leicht löslich in Aether und zerfließt an der Luft langsam.

0.3583 g Sbst.: 0.163 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Ber. P 12.6. Gef. P 12.6.

27 g Aceto-*m*-xylol lieferten nach 8-stündigem Kochen mit Phosphorsäure 9 g reines *m*-Xylol = 50 pCt. der Theorie.

Diaceto-*m*-xylol.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift Victor Meyer's³⁾ aus *m*-Xylol dargestellt. Der Schmelzpunkt des Ketons lag bei 110° .

Mit Phosphorsäure verbindet es sich beim Erwärmen leicht. Der Schmelzpunkt des Productes lag etwas niedriger, bei 109° . An der Luft ist die Verbindung beständig, in Aether wenig löslich.

0.0742 g Sbst.: 0.029 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Ber. P 10.76. Gef. P 10.88.

Interessant ist es, dass das Keton sich nur mit 1 Mol. der Säure verbindet.

Dagegen bildet das

p-Diacetylbenzol⁴⁾

im normaler Weise ein recht beständiges Additionsproduct, das sich erst nach längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Es schmilzt bei 156° .

0.0446 g Sbst.: 0.0279 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$. Ber. P 17.32. Gef. P 17.42.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1298.

²⁾ Diese Berichte 19, 230.

³⁾ Diese Berichte 29, 2567.

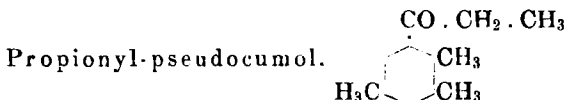
⁴⁾ Diese Berichte 27, 2527.

Aceto-*p*-cymol.

Es wurde nach der Vorschrift von Claus¹⁾ erhalten.

Im Vacuum siedet es bei 37 mm zwischen 141—145°, die Hauptmenge bei 142°. Bei gewöhnlichem Druck destillierte es bei 244°. Das spec. Gewicht wurde zu 0.956 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ gefunden.

14 g des Ketons gaben in 8 Stunden 4 g reines Cymol, was einer Ausbeute von 40 pCt. entspricht.



25 g Pseudocumol wurden mit 30 g Propionylchlorid und 100 g Petroläther gemischt und 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einigen Stunden wurde das Product mit Eis zersetzt und nach sorgfältiger Reinigung im Vacuum destilliert. Der Siedepunkt des Ketons lag bei 154° unter 29 mm, unter gewöhnlichem Druck bei 257°. Die Ausbeute betrug 22 g. Specif. Gew. = 0.985 $\left(\frac{18^\circ}{4^\circ}\right)$.

0.2112 g Sbst.: 0.6311 g CO₂, 0.1730 g H₂O.

0.181 g Sbst.: 0.5409 g CO₂, 0.1482 g H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.82, H 9.09.

Gef. » 81.6, 81.5, » 9.1, 9.09.

Das Keton verbindet sich nach längerem Stehen mit Phosphorsäure zu einer recht beständigen Doppelverbindung vom Schmp. 87°.

0.2922 g Sbst.: 0.1181 g Mg₂P₂O₇.

C₁₂H₁₆O · H₃PO₄. Ber. P 11.31. Gef. P 11.22.

20 g des Ketons wurden mit 100 g Orthophosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Es wurden dabei 5.2 g Pseudocumol = 40 pCt. erhalten.

Als das Keton 32 Stunden gekocht wurde, stieg die Ausbeute an Kohlenwasserstoff nur auf 50 pCt.

V. Ketone mit di-ortho-Substituenten.

Die Ketone dieser Gruppe verbinden sich nicht mit Phosphorsäure, werden jedoch beim Erwärmen damit vollkommen in Kohlenwasserstoff und Säurerest gespalten.

10 g Diacetomesitylen lieferten mit 60 g Phosphorsäure in 6 Stunden 5 g reines Mesitylen.

Dasselbe Verhalten zeigten das Diacetyldurol und Dipropionyl-durol, die schon im Verlauf einer Stunde vollkommen gespalten wurden.

¹⁾ Diese Berichte 19, 232.

Diaceto-triäthylbenzol-

Rohes *s*-Triäthylbenzol wurde nach der von Gattermann¹⁾ verbesserten Methode von Balsohn aus Benzol und Aethylen dargestellt. Es wurde alsdann mittels Acetylchlorid in das gut krystallisierende Diketon²⁾ übergeführt.

5 g desselben lieferten nach 6-stündigem Kochen mit Phosphorsäure 2.5 g reines Triäthylbenzol.

Das Triäthylbenzol wurde über Natrium destillirt und zeigte dann den Sdp. 212° (corr. 217°). Specif. Gew. $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right) = 0.8633$.

Propionylpentaäthylbenzol.

10 g Pentaäthylbenzol wurden mit 10 g Propionylchlorid und 30 g Petroläther versetzt und 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde noch kurze Zeit erwärmt, das Product mit Eis zersetzt und im Vacuum destillirt. Sdp. 179–180° bei 19 mm. Die Fraction erstarrte und zeigte, aus Ligroin umkrystallisirt, den Schmp. 70–71°.

0.1421 g Sbst.: 0.4351 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

0.2011 g Sbst.: 0.6157 g CO₂, 0.1991 g H₂O.

C₁₉H₃₀O. Ber. C 83.2, H 10.9.

Gef. » 83.5, 83.5, » 11.0, 11.0.

Beim Kochen mit Phosphorsäure wird es quantitativ in Pentaäthylbenzol und Propionsäure gespalten.

s-Trimethyl-desoxybenzoïn, C₆H₂(CH₃)₃ · CO · CH₂ · C₆H₅.

8 g Mesitylen wurden mit 12 g Phenyllessigsäurechlorid und 40 g Petroläther versetzt und 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde noch 1/2 Std. auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach Zersetzung des Reactionsproductes mit Eis und Waschen der ätherischen Lösung mit Salzsäure und dann mit Kalilauge wurde das rückständige Oel im Vacuum destillirt. Bei 204° und 21 mm Druck ging ein schwach gelblich gefärbtes Oel über vom spec. Gewicht 1.046 $\left(\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

Das Product erstarrte nach einiger Zeit und krystallisirte aus Ligroin beim Verdunsten in farblosen Nadeln, die unterhalb 30° schmolzen.

0.1375 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

0.155 g Sbst.: 0.487 g, 0.1046 g.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.7, H 7.56.

Gef. » 85.8, 85.7, » 7.6, 7.5.

Das Keton wird durch Phosphorsäure vollkommen gespalten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1122.

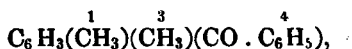
²⁾ Diese Berichte 32, 1125.

VI. Gruppe des Benzophenons.

Die Ketone dieser Reihe verbinden sich nicht mit Phosphorsäure. Auch hat es den Anschein, als ob sie schwieriger gespalten würden.

Benzophenon wurde beim Kochen mit Phosphorsäure nicht verändert; ebenso indifferent erwies sich das *o*-Brombenzophenon. Im letzteren Falle wurde bei zwei Versuchen immer etwas *o*-Brombenzoesäure erhalten.

Dagegen wurde das Benzoyl-*m*-Xylol,



gespalten.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Elbs¹⁾ dargestellt.

Sdp. 320°; spec. Gew. 1.071 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$.

22 g des Ketons lieferten mit der 6-fachen Menge Phosphorsäure nach 8-stündigem Kochen 3 g *m*-Xylol = 20 pCt. der Theorie.

Trimethylbenzophenon (Benzoylmesitylen).

10 g Benzoylmesitylen ergaben beim 6-stündigen Kochen mit 60 g Phosphorsäure 2 g reines Mesitylen.

Triäthylbenzophenon.

6 g rohes Triäthylbenzol, 10 g Benzoylchlorid in 30 g Petroläther gelöst, wurden mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und das Reactionsproduct erwärmt. Nach der Zersetzung mit Eis wurde das resultirende Oel im Vacuum destillirt. Es siedet bei 40 mm von 210—220°, bei gewöhnlichem Druck bei 340° (uncorrigirt) und ist ein gelblich gefärbtes Oel vom spec. Gewicht 1.032 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$. Die Ausbeute betrug 6 g.

0.192 g Subst.: 0.604 g CO₂, 0.1451 g H₂O.

C₁₉H₂₂O. Ber. C 85.71, H 8.27.

Gef. • 85.8, » 8.39.

5 g des Ketons lieferten nach 6-stündigem Kochen mit 25 g Phosphorsäure 1 g Triäthylbenzol.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 469.