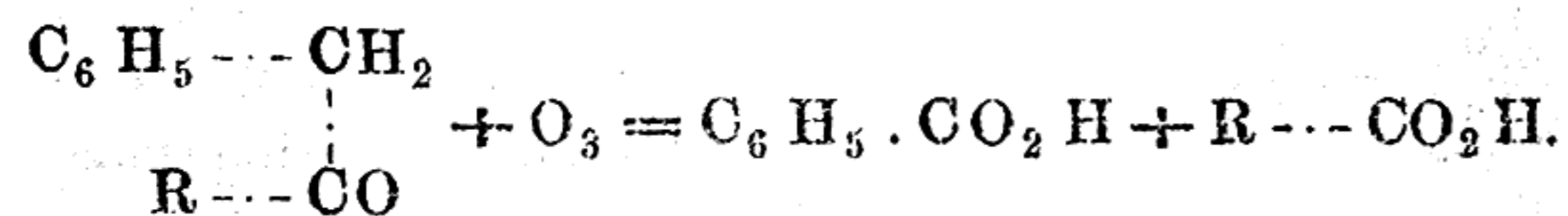


## 132. A. Popoff: Oxydationsprodukte der Benzylketone.

Chem. Ber. 5, 500-502 (1872)

Bei Fortsetzung meiner Versuche über die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation der Ketone haben zunächst die von der Phenyl-essigsäure sich herleitenden Ketone, das Benzyl-Methylketon und das Benzyläthylketon meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es war von Interesse zu entscheiden, ob bei der Oxydation dieser Ketone das aromatische Alkoholradikal oder das Alkoholradikal aus der Klasse der Fettkörper zuerst angegriffen wird; ob also das Carbonyl mit dem Methyl, resp. Aethyl, oder aber mit dem Benzyl in Verbindung bleibt. Im ersteren Falle musste Benzoësäure gebildet, im zweiten Phenyl-essigsäure regenerirt werden. Nach früher gemachten Erfahrungen und nach allgemeinen Betrachtungen schien die Bildung von Benzoësäure am wahrscheinlichsten. Man durfte eine Spaltung im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichung erwarten, in welcher R ein primäres Alkoholradikal der Fettgruppe bezeichnet:



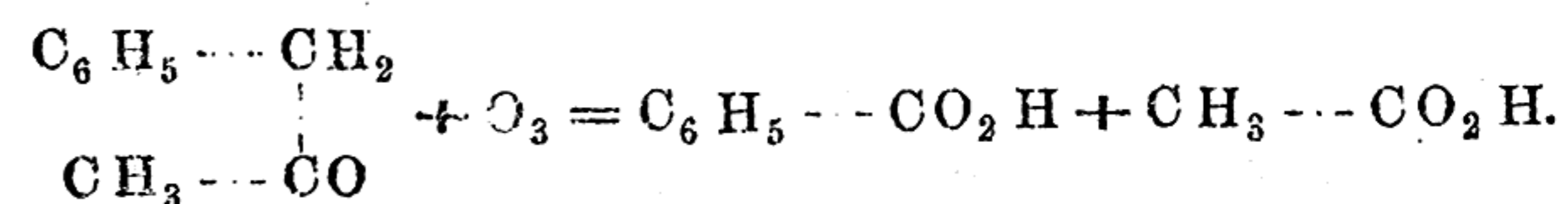
Die Versuche mit Benzylmethylketon und mit Benzyläthylketon haben diese Voraussetzung bestätigt.

Beide Ketone wurden auf synthetischem Wege, durch Einwirkung des Chlorids der Phenyl-essigsäure auf die Zinkverbindungen der betreffenden Alkoholradikale dargestellt. Die Phenyl-essigsäure selbst wurde in bekannter Weise bereitet. Bei 175—180° siedendes Benzylchlorid wurde in Benzylcyanid umgewandelt; das bei 225°—230° siedende Nitril wurde zum Theil durch alkoholisches Kali, zum Theil mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt, und die Phenyl-essigsäure durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Darstellung des Säurechlorids bot einige Schwierigkeit. Nach einigen Versuchen, in welchen die freie Säure mit Phosphorchlorid und mit Phosphorchlorür, oder das Natron- oder Kalksalz mit Phosphoroxychlorid behandelt worden war, ergab sich der letztere Weg noch als der bessere, obgleich auch so nur etwa 10 Procent des Säurechlorids erhalten werden, welches bei jeder Destillation Zersetzung zu erleiden scheint.

**Benzylmethylketon.** Die Einwirkung des Chlorids der Phenyl-essigsäure auf Zinkmethyl ist, selbst wenn für gute Abkühlung Sorge getragen wird, sehr energisch. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt und scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure das Keton ab. Bei der Destillation geht die Hauptmenge bei 210°—217° über. Da

das Benzylmethylketon mit Mononatriumsulfit eine krystallisirbare Verbindung bildet, so bietet seine Reinigung keine Schwierigkeit. Die reine Substanz siedet bei 214°—216°. Die beobachteten Eigenschaften stimmen völlig mit den von Radziszewsky angegebenen überein.

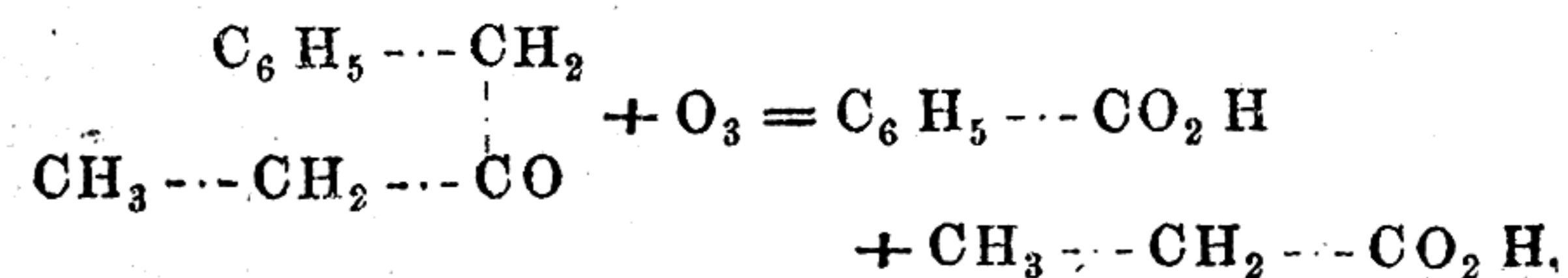
Die Oxydation wurde, wie bei früheren Versuchen, mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure in ziemlich verdünnter Lösung ausgeführt. Als das Produkt nach zweistündigem Erhitzen erkaltete, schied sich eine krystallisirte Säure aus, die leicht als Benzoësäure erkannt wurde. Durch Destillation der Flüssigkeit mit Wasser wurde, neben Benzoësäure, Essigsäure erhalten. Die Oxydation des Benzylmethylketons hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



Das Resultat bestätigt die früher schon ausgesprochene Regel, dass bei der Oxydation von Ketonen das am wenigsten hydrogenisirte von den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen zuerst angegriffen wird.

**Benzyläthyl-Keton.** Zinkäthyl wirkt auf das Chlorid der Phenyl-essigsäure weit weniger energisch ein als Zinkmethyl. Das aus dem Rohprodukt durch Zusatz von Wasser und Alkohol abgeschiedene Keton geht bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 223° und 226° über; das reine Keton siedet bei 225°—226° und hat bei 17,5 das specifische Gewicht 0,998. Es giebt weder mit Mononatrium- noch mit Monoammoniumsulfit krystallisirbare Verbindungen.

Die Oxydation wurde in bekannter Weise ausgeführt. Es entstand einerseits Benzoësäure, die zum Theil aus dem Destillationsrückstand auskrystallisirte, zum Theil in die Destillate überging. Neben der Benzoësäure wurde andererseits Propionsäure gebildet. Die Destillate besaßen den Geruch dieser Säure und die löslicheren der aus ihnen dargestellten Kalksalze lieferten durch doppelte Zersetzung Silbersalze, welche genau die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigten. Das Benzyläthylketon zerfällt also bei der Oxydation nach folgendem Schema:



Man sieht also, dass das Benzyl durch Oxydation leichter angegriffen wird, als das Aethyl; und da in diesem Keton das Carbonyl

in Bezug auf seine nächste Nachbarschaft sich in völlig gleichen Bedingungen befindet, so muss diese leichtere Oxydirbarkeit des Benzyls dem Einfluss des Benzolrestes zugeschrieben werden.

Gelegentlich dieser Versuche habe ich das Chlorid der Phenyl-essigsäure mit Zinkäthyl mehrere Tage zusammengestellt, in der Hoffnung so den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe tertiärer Alkohole zu erhalten, das Diäthyl-benzyl-carbinol. Die Reaction scheint in der That in dieser Richtung zu verlaufen, aber das Produkt konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden. Ich beabsichtige auf diese Versuche sowohl mit Zinkäthyl, als auch mit Zinkmethyl zurückzukommen.