

trockene Präparat diese Wirkung in ganz besonderem Maasse zeigt, legt die Vermuthung nahe, es möchte diese Eigenschaft des Cyansilbers von kleinen Beimengungen des sich sehr leicht daraus erzeugenden cyansauren Salzes herzuleiten sein, was um so eher möglich ist, als die Intensität der Wirkung des Cyansilbers diejenige des salpetersauren Salzes nicht übertrifft und derjenigen der Kupfercyanide sehr bedeutend nachsteht.

Ich schliesse diese Mittheilungen in der Hoffnung, dass die besprochenen Reactionen auch für die Chemiker, die sich speciell mit organischer Chemie beschäftigen, nicht ohne alles Interesse sein werden, insofern dieselben einerseits ein Mittel an die Hand geben, die kleinsten Mengen der bei manchen Arbeiten oft auftretenden Cyanverbindungen leicht zu erkennen und andererseits die Guajak-Kupferreaction dazu dienen könnte, den bei den cyansauren und Sulfocyan-Verbindungen der organischen Körper bekannt gewordenen interessanten Metamerien einigermaßen nachzugehen, wenn sich durch weitere Beobachtungen herausstellen sollte, dass nur diejenigen organischen Cyanverbindungen jene Reaction hervorzubringen vermögen, deren moleculare Structur mit derjenigen der Cyanide, Ferrocyanide und Sulfocyanide des Wasserstoffs oder Kaliums oder endlich mit der Constitution der Cyansäure übereinstimmt.

Berlin, im December 1869.

#### 247. Th. Zincke: Zur Synthese aromatischer Säuren.

Vor Kurzem ist von Hrn. Wislicenus feinvertheiltes Silber als geeignetes Mittel zur Verkettung von Kohlenstoffatomen empfohlen worden. Hr. Wislicenus hat mit Hülfe desselben die Adipinsäure erhalten; später Hr. Stackewitz eine Crotonsäure und Hr. Schneider die normale Valeriansäure. Alle bis jetzt gemachten Versuche beschränken sich demnach auf Synthesen von Fettsäuren.

Es lag nun der Gedanke nahe, das Silber auch zur Synthese aromatischer Säuren in Anwendung zu bringen. Die seither zu diesem Zwecke eingeschlagenen Wege betreffen nur zum Theil Synthesen innerhalb aromatischer Gruppen; die Bertagnini'sche und ähnliche Methoden gehören gewissermassen zur Fettreihe, da bei denselben die Verkettung nur durch Reste von Fettkörpern stattfindet. Dagegen sind die Methoden von den HH. Kekulé, Harnitz-Harnitzky und Wurtz, sowie die Ueberführung der aus den Sulfosäuren erhaltenen Cyanide in Säuren wahre aromatische Synthesen. Bei allen wird ein Fettsäurerest direkt in den Benzolkern eingeführt, aber immer nur der Ameisensäurerest, niemals ein Rest von grösserer Complication.

Diese letztere Richtung nun, nach welcher bislang noch keine Versuche gemacht sind, habe ich hauptsächlich bei meinen Untersuchungen befolgt und mich dabei meistens statt des Silbers des Kupfers (erhalten durch Fällen einer Kupferlösung mit Zink) bedient.

### 1. Synthese der Phenyllessigsäure ( $\alpha$ Toluylsäure).

Entsprechend den oben erwähnten Fettsäuresynthesen hätte man die Bildung der  $\alpha$ Toluylsäure bei Einwirkung von Silber auf Monochloressigsäure und Brombenzol erwarten können. Der Erfolg entsprach jedoch nicht dieser Voraussetzung; sowohl bei Anwendung von Silber als auch von Kupfer wurden neben viel Bernsteinsäure nur Spuren aromatischer Säure erhalten. Besser gelang der Versuch bei Anwendung des Aethyläthers der Säure. Derselbe wurde mit Brombenzol und überschüssigem Kupfer längere Zeit auf 180—200° erhitzt. Auch hier blieb noch ein grosser Theil des Brombenzols unzersetzt, aber es war doch hinreichend Säure entstanden. Der Inhalt der Röhren wurde mit Aether erschöpft, abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischem Kali verseift, vom abgeschiedenen Harz abfiltrirt und nach dem Verdunsten des Alkohols die verdünnte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der reichlich entstandene Niederschlag wurde mit Aether aufgenommen, dieser abdestillirt und die zurückbleibende sehr unreine Säure durch wiederholtes Binden an Baryt, Ausfällen mit Säure, Ausschütteln mit Aether u. s. w. rein erhalten.

Die Säure stellt alsdann breite, glänzende Blättchen dar, die bei 76° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt, aber in Tröpfchen sublimiren. In kaltem Wasser war sie schwer, leichter in heissem löslich. Die heisse Lösung trübte sich beim Abkühlen durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen, die hernach zu Krystallen erstarrten. Das Silbersalz, durch Fällen einer Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat erhalten, war ein weisser Niederschlag, welcher sich in viel heissem Wasser löste und beim Erkalten in kleinen Blättchen abschied. Die Analyse ergab 44,04% Ag statt 44,44%. Bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäure geht die Säure unter Kohlensäureentwicklung in Benzoesäure über.

Die angeführten Eigenschaften und das Verhalten bei der Oxydation lassen wohl keinen Zweifel an der Identität der entstandenen Säure mit der  $\alpha$ Toluylsäure.

### II. Synthese der Phenylpropionsäure.

Die Darstellung dieser Säure in analoger Weise gewinnt dadurch bedeutend an Interesse, weil es zwei Chlorpropionsäuren von bekannter Constitution giebt; man also nach Einführung des Phenyls an Stelle von Chlor zwei aromatische Säuren von ebenfalls bekannter Structur erhält. Die eine dieser Säuren wird jedenfalls mit der Hydrozimmt-

säure, die andere vielleicht mit der aus der Atropasäure durch Wasserstoffaddition entstehenden Säure identisch sein. Meine Versuche in dieser Beziehung sind indessen noch nicht soweit gediehen, dass eine Publication derselben von Nutzen wäre.

Die Theorie lässt nun die Möglichkeit einer andern Synthese einer dieser beiden Säuren zu und vom praktischen Standpunkte will es scheinen, als sei dieselbe bei Weitem zweckmässiger. Die Betrachtung ist einfach folgende: Gelingt es, der Monochloressigsäure und dem Benzylchlorid das Chlor durch Silber oder Kupfer zu entziehen, so wird eine Säure:  $C_6H_5, CH_2CH_2COHO$ , das ist  $\beta$  Phenylpropionsäure, resultiren. Die Sache scheint sehr einfach, ist es aber keineswegs, da die Reaction in ganz anderer Weise verläuft.

Bei allen Versuchen, die ich theils mit freier Säure, theils mit dem Aether derselben und Benzylchlorid anstellte, erhielt ich sowohl bei Anwendung von Kupfer\*) als auch von Silber ein negatives Resultat. Beim Oeffnen der Röhren, in denen die Einwirkung bei etwa  $150-160^\circ$  vor sich gegangen, entwich in Menge Salzsäuregas und der Inhalt bestand neben Chlormetall wesentlich aus einem hellgelben harzigen Körper. Dieser letztere verdankt seine Entstehung nur allein dem Benzylchlorid, welches ausnehmend leicht und fast quantitativ darin übergeht. Es ist nicht einmal nöthig, in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, schon beim Erwärmen im offenen Kolben tritt bei einer gewissen Temperatur stürmische Reaction ein, Salzsäure entweicht und der Inhalt des Kolbens verwandelt sich in eine feste Masse, aus der Aether oder Benzol das Harz in farblosem Zustande auszieht.

Die Eigenschaften dieses Körpers, den, wie es scheint, schon Märker unter Händen hat und als  $\gamma$  Benzyl bezeichnete\*\*), laden wenig zur genauern Untersuchung ein. Er ist in kaltem und heissem Alkohol so gut wie unlöslich, in Aether schwer löslich, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; aus keinem dieser Lösungsmittel lässt er sich anders als amorph erhalten. In reinem Zustande stellt derselbe ein farbloses, sprödes, nicht unzersetzt destillirbares Harz dar, welches sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt, bei durchfallendem Lichte dieses stark bricht, bei auffallendem dagegen schön blau erscheint. Die Lösungen dieses Harzes zeigen selbst in verdünnter Form eine blaue Fluorescenz, ähnlich einer Chininlösung. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure löst es sich und Wasser scheidet aus dieser Lösung einen Nitrokörper ab, welcher in fast allen Flüssigkeiten unlöslich ist. Verdünnte Salpetersäure und verdünnte Chromsäure lassen bei mehrtägigem Kochen das Harz unverändert.

\*) Eine Beobachtung, welche nicht sehr für die Anwendung des Kupfers spricht muss ich hier mittheilen. Bei einem Versuch mit Chloressigsäure-Aether und Benzylbromid erhielt ich beträchtliche Mengen von Benzoesäure, die einem directen Versuche zufolge durch einen kleinen Gehalt des Kupfers an Oxyd entstanden war.

\*\*) Zeitschrift f. Ch. 1865. 225.

Die Analyse ergab 92,98 Proc. C neben 6,72 Proc. H und eine zweite 93,21 Proc. C und 6,68 Proc. H.

Hieraus berechnet sich die Formel:  $C_7H_6$ , so dass der fragliche Körper möglicherweise ein polymeres Stilben ist. Mit dieser Auffassung lässt sich indessen seine Entstehung nicht in Einklang bringen; er ist  $C_6H_5CH_2Cl - HCl$  und  $Cl$ , doch kann man natürlich nicht voraussehen, wie viel Molecüle des Benzylchlorids  $Cl$  und wie viel  $HCl$  verlieren, so dass an die Aufstellung einer Formel nicht zu denken ist.

Verdünnt man das Benzylchlorid mit dem doppelten Volum eines bei etwa  $130^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoffs und behandelt dann mit Kupfer, so entweicht ebenfalls Salzsäure und wird Chlormetall gebildet, aber das Product der Reaction ist jetzt ein aromatisch riechendes, farbloses Oel, das keine Spur des harzigen Körpers beigemischt enthält. Ich bin über die Natur dieses Oels, welches einiges Interesse zu verdienen scheint, noch nicht im Klaren und werde später darüber berichten.

Es ist wohl unnöthig, noch darauf hinzuweisen, dass auch die mit der  $\alpha$  Xylylsäure isomeren und homologen Säuren sich mit Hilfe des feinvertheilten Silbers darstellen lassen werden. Aus den beiden Bromtoluolen und Monochloressigsäure werden zwei isomere  $\alpha$  Xylylsäuren entstehen, und bei Anwendung höherer Fettsäuren natürlich die diesen entsprechenden analog constituirten Säuren.

Bonn, December 1869.

#### 248. Th. Kempf: Ueber chlorkohlensaures und carbaminsaures Phenol.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Fortsetzung meiner Versuche über die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Phenol, worüber in Nr. 18 dieser Berichte S. 632 sich eine erste Mittheilung findet, habe ich beobachtet, dass das beim längeren Erhitzen von liquidem Phosgen und Phenol auf  $140^\circ - 150^\circ$  C. gebildete Product, für sich destillirt, neben etwas durch gelindes Erwärmen leicht zu entfernendem Chlorkohlenoxyd, ein flüssiges Destillat giebt, von stechendem, an den des Chlorkohlensäure-Aethers erinnernden Geruch, während in der Retorte krystallisirtes kohlensaures Phenol zurückbleibt.

Jenes Chlor enthaltende Destillat wird durch Natronlauge, auch stark verdünnte, leicht zersetzt; eben so wenig lässt es sich unverändert rectificiren; denn das mit Wasser gewaschene und über entwässertem Kupfervitriol getrocknete Product gab beim Destilliren Salzsäure ab. Aus diesem Grunde gab die Analyse des Destillats keine