

bildung beeinträchtigt wird — eine Erscheinung, welche wohl mit der Thatsache in Beziehung steht, dass aus Bisulfidlösung anodisch niemals Dithionat erhalten werden konnte.

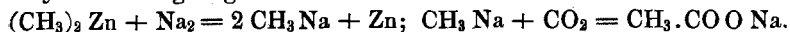
Zum Schluss sei bemerkt, dass auch einer glatten Platinanode durch anodische Polarisierung in Natronlauge bei der Sulfit electrolyse ein erhöhtes Potential und damit eine gesteigerte Fähigkeit zur Dithionatbildung ertheilt werden kann.

Dresden, 1. Juli 1902.

412. J. Houben und L. Kesselkaul: Synthesen von Carbonsäuren.

(Eingegangen am 2. Juli 1902.)

Im Jahre 1858 hat Wanklyn mehrere interessante Synthesen von Carbonsäuren ausgeführt, indem er Kohlendioxyd auf Gemische von Zinkalkylen und Natrium einwirken liess. Die Synthese verläuft derart, dass sich zunächst aus Zinkalkyl und Natrium das entsprechende Natriumalkyl bildet, welches dann CO_2 addirt. Mit Zinkalkylen allein gelingt die Reaction nicht.



Wanklyn gewann so die Propion-¹⁾, Essig-²⁾ und Isobutylessigsäure³⁾, jedoch mit sehr geringen Ausbeuten, sodass die Synthese ohne praktische Bedeutung ist. Befriedigendere Resultate erhielt man bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene: Lagermark führte mit guter Ausbeute Allylnatrium in Tetrolsäure⁴⁾, Glaser das Phenylacetylnatrium in Phenylpropionsäure⁵⁾ über. Analog stellte Faworski⁶⁾ die Propyl-, Isopropyl- und Butyl-Acetylen-carbonsäure dar. Auch die bekannte Säuresynthese von Kekulé ist hier zu nennen, die in der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf ein Gemisch von Halogenkohlenwasserstoff und Natrium besteht und zu verschiedenen Säuren, hauptsächlich der aromatischen Reihe, geführt hat⁷⁾.

In neuester Zeit hat durch die Arbeiten von Grignard und anderen Forschern das Magnesium grosse Bedeutung für Synthesen

1) Ann. d. Chem. 107, 125. 2) Ann. d. Chem. 111, 234.

3) Wanklyn und Schenk, Ann. d. Chem. Suppl. 6, 120.

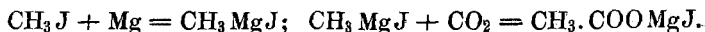
4) Diese Berichte 12, 854 [1879]. 5) Ann. d. Chem. 154, 162.

6) Journ. f. prakt. Chem. 37, 419. Diese Berichte 21, Ref. 177 [1888].

7) Kekulé, Ann. d. Chem. 137, 180. Kekulé und Thorpe, diese Berichte 2, 421 [1869]; R. Meyer und F. Müller, diese Berichte 15, 496, 698, 1905 [1882].

erlangt¹⁾. Fleck²⁾, der sich als einer der Ersten mit der Darstellung und den Reactionen von Magnesiumalkylen beschäftigte, giebt an, dass solche Verbindungen bedeutend energischer reagiren als die entsprechenden Zinkalkyle, bemerkt aber, dass Alkylmagnesiumhaloide nicht zu existiren scheinen. Grignard zeigt dagegen³⁾, dass durch Einwirkung von Magnesium auf Jod- oder Brom-Alkyle in ätherischer Lösung den Zinkalkyljodiden analog constituirte magnesium-organische Verbindungen entstehen, die meistens in Aether löslich und nicht selbstentzündlich sind, im Uebrigen ähnlich den Zinkalkylen eine Reihe synthetischer Reactionen vermitteln.

Wir haben das Verhalten derartiger Magnesiumverbindungen gegenüber dem Kohlendioxyd untersucht, Es zeigte sich, dass ätherische Lösungen solcher Körper ebenso wie die Natriumalkyle Kohlendioxyd absorbiren, hierin also die Reactionsfähigkeit der Zinkalkyle übertreffen:



Da viele Halogenalkyle, auch solche aromatischer bzw. cyclischer Natur, sich in magnesiumorganische Verbindungen überführen lassen, so ist damit ein bequemer Weg zur Synthese von Carbonsäuren gefunden. Essigsäure, Propionsäure, Benzoësäure und Phenylessigsäure haben wir bereits dargestellt. Obschon unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns veranlasst, die erhaltenen Resultate zum Theil zu veröffentlichen auf Grund einer Mittheilung hin, die N. D. Zelinsky in der Sitzung der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 8. Mai d. J. gemacht hat⁴⁾. Danach ist es diesem Forscher ebenfalls gelungen, mittels der oben angegebenen Synthese Benzoësäure und Phenylessigsäure zu gewinnen.

¹⁾ Litteratur über Magnesiumalkylverbindungen und ihre Reactionen:

Cahours, Ann. d. Chem. 114, 240. — Löhr, Ann. d. Chem. 261, 72.
 — Fleck, Ann. d. Chem. 276, 134. — Barbier, Compt. rend. 128, 110.
 — Grignard, ibid. 130, 1322. — Blaise, ibid. 132, 38. — Grignard, ibid. 132, 336. — Blaise, ibid. 132, 478. — Bóhal, ibid. 132, 480. — Masson, ibid. 132, 483. — Grignard, ibid. 132, 558. — Tissier und Grignard, ibid. 132, 683. — A. Valeur, ibid. 132, 833. — Tissier und Grignard, ibid. 132, 835. — Moureu, ibid. 132, 837. — Blaise, ibid. 132, 839, 978. — Grignard, Bull. soc. chim. (3) 25, 497; Ann. de l'Univ. de Lyon 1901, Heft 6, 1. — Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 1182. — Zelinsky, diese Berichte 34, 2877, 3950 [1901]. — Grignard, Ann. chim. phys. (7) 24, 433. — Blaise, Compt. rend. 133, 1217. — Grignard und Tissier, ibid. 134, 107. — Blaise, ibid. 134, 551. — Grignard, ibid. 134, 849. — M. J. Konowaloff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 26.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 134.

³⁾ Compt. rend. 130, 1322.

⁴⁾ Chemiker-Ztg. 1902, XXVI, No. 47, 531.

Synthese der Essigsäure.

In einen Destillationskolben von ca. 1000 ccm Inhalt wurden 8.6 g blankes Magnesiumband gebracht, mit etwa 400 ccm absolutem Aether überschichtet und 50 g Jodmethyl zugegeben. Das Abflussrohr des Kolbens war verstopft, der Hals desselben trug einen Schlangenkühler mit Schwefelsäure-Trockenrohr. Nach einiger Zeit begann die Reaction unter anfänglicher Ausscheidung weisser Flocken, die sich rasch wieder auflösten und jedenfalls Spuren von Wasser zuzuschreiben sind, welche einen Theil des entstandenen Methylmagnesiumjodids unter Bildung von Magnesiumhydrat zersetzen. Zur Kühlung wurde der Kolben in Eiswasser gestellt, bis die Hauptmenge des Magnesiums aufgezehrt war, hierauf ohne Kühlung unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen zur Vollendung der Reaction. Alsdann wurde etwa 10 Stunden lang trocknes Kohlendioxyd eingeleitet, bis sich der ausfallende, weisse, pulverige Niederschlag nicht mehr vermehrte, Eiswasser und zuletzt verdünnte Schwefelsäure zugegeben, die ätherische Schicht abgenommen und die wässrige noch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Um die entstandene Essigsäure von Spuren Jodmethyl zu befreien, haben wir die vereinigten ätherischen Lösungen mit verdünnter Natronlauge behandelt und dem wässrigen Anzug nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Essigsäure abermals mittels Aether entzogen. Bei diesem Verfahren muss, da das Wasser viel Essigsäure zurückhält, ein grosser Theil derselben verloren gehen. So erhielten wir denn auch nur etwa 2g der Säure, wie wir durch Verjagen des Aethers (nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat) und Titration des Rückstandes mit Normallauge feststellten. Aus der titrirten Säure wurde mit Silbernitrat das Silber Salz der Essigsäure gefällt, welches, im Vacuumexsiccator getrocknet, bei den Analysen folgende Zahlen gab:

0.2851 g Sbst.: 0.1831 g Ag. — 0.6329 g Sbst.: 0.3340 g CO₂, 0.1248 g H₂O.
 C₂H₃O₂Ag. Ber. Ag 64.65, C 14.38, H 1.81.
 Gef. » 66.29, » 14.51, » 2.21.

Das Salz zeigte alle Eigenschaften des Silberacetats. Es liess sich aus Wasser krystallisiren und erschien alsdann in Form glänzender Nadeln.

Synthese der Propionsäure.

Die Synthese der Propionsäure wurde im Allgemeinen ebenso wie die der Essigsäure ausgeführt, nur dass an Stelle des Jodalkyls Bromalkyl genommen wurde. Da es sich zeigte, dass bei der Reaction berechneter Mengen von Bromäthyl und Magnesium etwas Metall unangegriffen blieb, wurde etwas weniger des Letzteren genommen, auf 54 g Bromäthyl 11.7 g Magnesiumband (ber. 12 g). Auch hier wurde zur Trennung von unangegriffenem Bromid die ätherische Lösung der

Propionsäure mit Natronlauge ausgezogen, die so erhaltene Lösung von Natriumpropionat wieder angesäuert und ausgeäthert. Nach mehrmaliger Destillation bildete die Säure eine wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. 140—142°. Zur Analyse wurde das Silbersalz hergestellt und mehrere Tage im Exsiccator getrocknet.

0.1989 g Sbst.: 0.1192 g Ag.

$C_3H_5O_2Ag$. Ber. Ag 59.64. Gef. Ag 59.93.

Die Ausbeute an reiner destillirter Propionsäure betrug 12 g, entsprechend ca. 50 pCt. der Theorie.

Synthese der Benzoësäure.

Ebenso wie aliphatische Halogenalkyle wirken auch aromatische auf Magnesium ein, unter Bildung von Alkylmagnesiumhaloïden¹⁾.

50 g Brombenzol, mit 7.7 g Magnesiumband zur Reaction gebracht, gaben nach dem Einleiten von Kohlendioxyd bei der bereits beschriebenen Behandlungsweise 16.1 g reine Benzoësäure vom Schmp. 121—123°. Die Reinigung geschah durch dreimalige Krystallisation aus Wasser. Alsdann wurde die Säure im Exsiccator getrocknet und mit $\frac{1}{10}$ -alkoholischer Kalilauge titirt. (Indicator Phenolphthaleïn.)

0.1733 g Sbst. verbrauchten 14.3 ccm. Berechnet für $C_7H_6O_2$ als einbasische Säure 14.2 ccm. — 0.2768 g Sbst. verbrauchten 22.7 ccm. Berechnet 22.7 ccm.

0.2239 g Sbst.: 0.5642 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.83, H 4.95.

Gef. » 68.82, » 5.04.

Durch Fällung der durch die Titrationsen entstandenen Lösungen von Kaliumbenzoat mit Silbernitratlösung wurde ausserdem das Silbersalz dargestellt.

0.1678 g Sbst.: 0.0791 g Ag.

$C_7H_5O_2Ag$. Ber. Ag 47.14. Gef. Ag 47.14.

Synthese der Phenylessigsäure.

Zur Anwendung kamen 50 g Benzylbromid und 7 g Magnesiumdraht. (Ber. 7.1 g.) Die Menge der erhaltenen Phenylessigsäure entsprach ca. 10 pCt. der theoretisch berechneten, war also verhältnissmässig gering. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass bei der Einwirkung von Benzylbromid auf Magnesium in ziemlicher Menge Dibenzyl entsteht, wie sich leicht nachweisen liess. Die gewonnene Phenylessigsäure zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 75°. Sie destillirte unter 10 mm Druck bei 141.5—142° und gab bei der Titration und Verbrennung stimmende Zahlen.

¹⁾ Grignard, Compt. rend. 130, 1322—1324.

0.2325 g Sbst. verbrauchten 17.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. alkoholische Kalilauge.
Für die einbasische Säure $C_8H_8O_2$ berechnet 17.1 ccm.
0.2178 g Sbst.: 0.5647 g CO_2 , 0.1155 g H_2O .

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.56, H 5.92.
Gef. » 70.81, » 5.93.

Ausserdem wurde noch das Silbersalz analysirt.

0.1894 g Sbst.: 0.0840 g Ag.

$C_8H_7O_2$ Ag. Ber. Ag 44.42. Gef. Ag 44.35.

Auch das Benzylchlorid reagirt in ätherischer Lösung mit Magnesiumband unter Bildung einer magnesiumorganischen Verbindung. 50 g Benzylchlorid, mit 9.6 g Magnesiumband unter Aether zusammengebracht (2.0 g Magnesium blieben unangegriffen), lieferten, in der beim Benzylbromid eingehaltenen Weise behandelt, 32 g Phenyllessigsäure, entsprechend ca. 60 pCt. der theoretisch sich berechnenden Menge. Diese Methode dürfte also wohl von allen bekannten Verfahren die bequemste Art der Darstellung der Phenyllessigsäure sein. Ausserdem fordert sie wenig Zeit. Es gelingt leicht, in wenigen Stunden das Benzylchlorid in die Säure überzuführen. Das auf diese Weise erhaltene Product erscheint sofort rein weiss und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in feinen Blättchen von atlasähnlichem Glanz.

Das bei der Reaction von Magnesium auf ätherisches Benzylbromid entstandene Dibenzyl (das sich, wie es scheint, auch bei der Einwirkung von Benzylchlorid bildet) liess sich in nicht unbeträchtlicher Menge isoliren. Es krystallisirte in grossen, farblosen Prismen vom Schmp. 52^0 und sott bei $283-284^0$.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt und sollen auf andere Halogenderivate ausgedehnt werden. Ausserdem sind wir damit beschäftigt, die Einwirkung von Kohlenoxyd, sowie von Schwefeldioxyd auf magnesiumorganische Verbindungen zu studiren.

Aachen, Laboratorium der Technischen Hochschule.

413. E. A. Kehler: Ueber den Nachweis des Stickstoffs von Pyrrolverbindungen mittels des Lassaigné'schen Verfahrens.

(Eingegangen am 27. Juni 1902.)

Wie bekannt, bereitet der Nachweis des Stickstoffs organischer Substanzen nach der Lassaigné'schen Methode in gewissen Fällen Schwierigkeiten; bei manchen, besonders solchen leicht zersetzlichen Körpern, die den Stickstoff als Gas entweichen lassen, ehe die Cyanbildung eintritt, versagt die Reaction ganz¹⁾, bei schwefelhaltigen Sub-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1178 [1884].