

dass meine Säure mit derjenigen von Buchner und Jacobi¹⁾, die bei der Reduction von Suberencarbonsäure und Isophenyllessigsäure erhalten wurde, ebenso auch mit der Säure von Einhorn und Willstätter²⁾, die sie unter dem Namen 1,4-Aethylcyclopentancarbonsäure (Reductionsproduct der sogen. Methylendihydrobenzoësäure) beschrieben hatten, identisch ist.

Die synthetischen Versuche in der soeben beschriebenen Richtung werde ich weiter führen, um eine Reihe cyclischer Polymethylen-carbonsäuren von verschiedener, jedoch ganz bestimmter Constitution zu erhalten. Dieselben sind für mich von besonderem Interesse, als vorläufige sichere Grundlage zur Vergleichung mit Säuren ebenfalls cyclischer Natur, aber unbekannter Constitution, die auf anderen Wegen und aus anderem Ausgangsmaterial zu gewinnen sind.

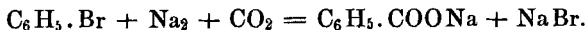
Ich möchte auch an dieser Stelle dem Hrn. J. Gutt für seine Hilfe bei der Ausführung einiger der hier beschriebenen Versuche meinen besten Dank aussprechen.

448. N. Zelinsky: Synthese der Benzoësäure und der α -Toluylsäure als Vorlesungsversuch³⁾.

[Aus dem Laborat. für organ. und anal. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

Bekanntlich hat Kekulé⁴⁾ bei der theoretischen und experimentellen Untersuchung über die Constitution der aromatischen Verbindungen unter anderem auch die Reaction der feuchten Kohlensäure in Gegenwart von Natrium auf die Halogen-substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffe studirt. Diese Reaction ist derjenigen von Wanklyn⁵⁾ vollkommen analog; Letzterer liess Kohlensäureanhydrid auf fertiges Natriumäthyl einwirken; indessen ist bei der Reaction von Kekulé die Bildung von metallorganischen Verbindungen, als Uebergangsformen, die für den weiteren Verlauf der Reaction nothwendig sind, nur theoretisch anzunehmen. Folgende Gleichung drückt diese Reaction aus:



¹⁾ Diese Berichte 31, 2008, 2244 [1898]; vergl. auch Perkin (Journ. chem. Soc. 65, 600), der wegen Mangel an Material seine Säure nicht näher charakterisiren konnte.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 140.

³⁾ In dem Sitzungsberichte der Russ. phys.-chem. Ges. am 25. April 1902 mitgetheilt.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 137, 178 [1866].

⁵⁾ loc. cit., s. vorhergehende Abhandlung.

Auf solche Weise gelang es Kekulé, eine Reihe von Säuren zu erhalten und deren Constitution mit der Constitution der halogensubstituirten Benzole in Zusammenhang zu bringen. Jedoch gewann diese Reaction, obschon sie theoretisch sehr wichtig ist, keine grosse Anwendung, weil sie langsam und nach mehreren Richtungen hin verläuft, das wichtigste Product aber — die Säure — nur in geringer Menge und mit vielen anderen Körpern, die bei dem erwähnten Vorgange auftreten, verunreinigt, entsteht.

Ausserdem ist zu bemerken, dass von allen isomeren aromatischen Halogenderivaten in besagte Reaction, wie Kekulé gezeigt hat, nur diejenigen, bei welchen sich das Halogen im Benzolkerne befindet, eintreten; auf Benzylbromid, z. B., ist die Reaction nicht anzuwenden.

Ich möchte folgende Versuche¹⁾ mittheilen, da sie mir nicht ohne Interesse für Fachgenossen zu sein scheinen.

Um die Reactionsfähigkeit der magnesiumorganischen Verbindungen auch in anderen Fällen zu prüfen, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf zwei Synthesen, die den Werth des Magnesiums in synthetischen Reactionen meiner Ansicht nach am schärfsten hervortreten lassen. Diese sind: die Synthese der Benzoësäure, welche nach der Reaction von Kekulé nicht gerade sehr leicht auszuführen ist, und die Synthese der α -Toluylsäure (Phenyllessigsäure), die mittelst der erwähnten Reaction garnicht erzielt werden konnte.

Eine ätherische Auflösung von Magnesiumphenyljodid ist leicht zu erhalten; die Reaction zwischen 24.4 g Jodbenzol und 2.4 g Magnesium in Gegenwart von absolutem Aether²⁾ vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur binnen $\frac{1}{4}$ Stunde. Alsdann genügt es, 5 — 10 Minuten ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Kohlenstoffdioxid einzuleiten, um aus der Aetherlösung das Reactionsproduct — die complexen magnesiumorganischen Verbindungen — in Form einer schweren Oelschicht auszuscheiden. Nach Zerlegung mit Wasser enthält die alkalische Lösung das Magnesiumsalz der Benzoësäure, welche Letztere nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure frei ausfällt und mit Aether ausgezogen wird. Die Aetherlösung wurde mit einigen Tropfen Natriumhyposulfitlösung gewaschen; nach Verjagen des Aethers resultirten 7 g vollkommen reiner Benzoësäure (vom Schmp. 121°), was 60 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

¹⁾ Anmerkung: Die vorstehend abgedruckte Abhandlung ging der Redaction während der Drucklegung der den gleichen Gegenstand behandelnden Arbeit von J. Houben und C. Kesselkaul: Synthesen von Carbonsäuren (diese Berichte 35, 2519 [1902]) zu. Die Red.

²⁾ etwa das dreifache Volumen des angewandten Jodids.

Sämmtliche Manipulationen bei dieser Synthese nehmen, namentlich wenn man mit oben erwähnten Mengen arbeitet, weniger als 1 Stunde in Anspruch, weshalb diese Synthese als ausgezeichneter Vorlesungsversuch dienen kann.

Ebenso rasch und zu guten Ausbeuten führend, vollzieht sich die Synthese der α -Toluylsäure (Phenylelessigsäure) bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Magnesiumbenzylchlorid in absolutem Aether; die dabei entstehende complexe Verbindung scheidet sich krystallinisch aus. Die Krystalle wurden analysirt, nachdem sie einige Zeit im Vacuum getrocknet worden waren.

0.1058 g Sbst.: 0.0560 g AgCl.

$C_6H_5.CH_2.COOMgCl + C_2H_5.O.C_2H_5$. Ber. Cl 13.18. Ger. Cl 13.09.

Sie lieferten nach der Zersetzung Phenylelessigsäure; nach einmaliger Krystallisation aus wässrigem Alkohol wies die Säure den normalen Schmelzpunkt von 77^0 auf. Auf solche Weise kommt auch jene Synthese, die vermittelt der Reaction von Kekulé garnicht einmal beginnt, schnell zu Stande.

Die Bedeutung der magnesium-organischen Verbindungen tritt noch schärfer hervor, wenn man die Thatsache, dass ätherische Auflösungen von Zinkalkyljodiden mit Kohlensäure überhaupt nicht reagiren, in Betracht zieht. Ich überzeugte mich davon durch folgenden Versuch: Aequivalente Mengen granulirten Zinks und Aethyljodids wurden in Gegenwart von absolutem Aether in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 100^0 erhitzt. Das Zink löst sich fast ohne Rest auf¹⁾, die Aetherlösung vom Zinkäthyljodid raucht schwach an der Luft, reagirt heftig mit Wasser, verhält sich aber vollkommen indifferent gegenüber der Kohlensäure. Trotz langdauerndem Einleiten derselben, wird keine Bildung von complexen zinkorganischen Verbindungen beobachtet und nach Zersetzung mit angesäuertem Wasser keine Propionsäure gefunden.

Der starke Unterschied im Reactionsvermögen der magnesiumorganischen und zinkorganischen Verbindungen steht also ausser Zweifel. Nur die Ersteren dürften deshalb wegen ihres Verhaltens gegenüber der Kohlensäure eine hervorragende Stellung bei der Ausarbeitung synthetischer Methoden einnehmen. Magnesium besitzt einen schärfer ausgeprägten elektropositiven Charakter als Zink, und darin ist die Ursache jener Energie, mit welcher magnesiumorganische Verbindungen von der Formel $R.Mg.X$ ($X = \text{Halogen}$) mit Kohlensäure reagiren, zu suchen.

¹⁾ ebenso verhält sich Methyljodid.