

Silbersalzes beweist, daß hier eine Capronsäure vorliegt; aus der Bildungsweise kann man schließen, daß sie Isobutyl-essigsäure ist.

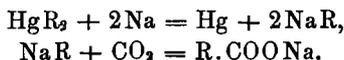
0.2734 g Sbst.: 0.1319 g Ag.

$C_6H_{11}O_2Ag$ . Ber. Ag 48.39. Gef. Ag 48.25.

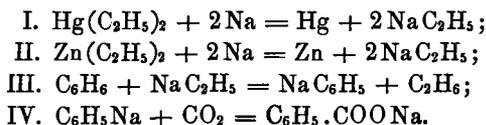
#### 460. Paul Schorigin: Neue Synthese aromatischer Carbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 1. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

In einer früheren Mitteilung habe ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Quecksilberalkyl in einer ätherischen Lösung die entsprechende Fettsäure gebildet wird:



Wenn man aber anstatt des Äthers trocknes Benzol als Lösungsmittel verwendet, so entsteht neben der Fettsäure auch Benzoesäure, und zwar in einer ziemlich beträchtlichen Menge. Die Kontrollversuche haben gezeigt, daß weder bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Benzol, noch auf ein solches von Quecksilberdiäthyl und Benzol eine Spur von Benzoesäure gebildet wird. Andererseits erwies es sich, daß man bei dieser Reaktion Quecksilberdiäthyl durch Zinkdiäthyl ersetzen kann. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß diese Reaktion in mehreren Phasen verläuft, indem das zuerst intermediär gebildete Natriumalkyl sich mit Benzol unter Bildung von Natriumphenyl, welches die Kohlensäure addiert, umsetzt:

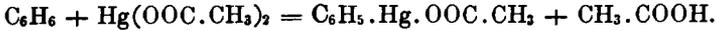


Eine gewisse Analogie mit dieser Reaktion kann man in den Versuchen von Dimroth<sup>1)</sup> und Jositsch<sup>2)</sup> finden. Dimroth hat bekanntlich bei der Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf Benzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2154 [1898]; **32**, 758 [1899]; **35**, 2032 [1902].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] **28**, 922; **30**, 208 [1904].

eine Substitution des Benzolwasserstoffs durch den Quecksilberkomplex  $\text{HgX}$  beobachtet, z. B.

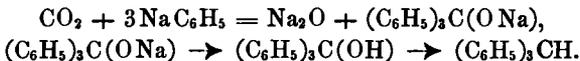


Jositsch erhielt beim Durchleiten von Acetylen durch eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid die Verbindung  $\text{BrMg}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{MgBr}$ .

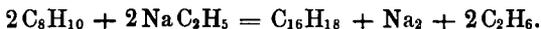


Bei der Ausdehnung meiner Reaktion auf die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe mußte man eigentlich den Eintritt des Natriums und der Kohlensäure in den Benzolkern erwarten. Es erwies sich aber, daß bei der Anwendung von Quecksilberdiäthyl die Säuren mit der Carboxylgruppe in der Seitenkette entstehen. Diese Tatsache erscheint umso merkwürdiger, weil nach den Versuchen von Dimroth das Quecksilberradikal  $\text{HgX}$  in den Benzolkern des Toluols eintritt. Nach dieser Methode habe ich dargestellt: 1. Phenyl-essigsäure aus Toluol, 2. *m*-Tolyl-essigsäure aus *m*-Xylol, 3. Hydratropasäure aus Äthylbenzol. Das letzte Beispiel zeigt, daß Natrium bei dieser Reaktion die Methylengruppe der Methylgruppe vorzieht; vielleicht spielt dabei auch die unmittelbare Nachbarschaft der negativen Phenylgruppe eine Rolle. Die weiteren Versuche haben gezeigt, daß bei der Anwendung von Zinkdiäthyl anstatt Quecksilberdiäthyl die Reaktion mit Toluol etwas anders verläuft, indem außer der Phenylessigsäure auch die Toluylsäuren, von denen die *p*-Toluylsäure in fast reinem Zustande isoliert wurde, entstehen. In diesem Falle findet also der Eintritt des Carboxyls auch in den Kern statt. Im allgemeinen aber sind die Ausbeuten bei der Anwendung von Zinkdiäthyl geringer als mit Quecksilberdiäthyl.

Außer den Säuren entstehen bei dieser Reaktion auch neutrale Produkte; so wurde z. B. bei den Versuchen mit Benzol die Bildung von Triphenylmethan, welches durch Triphenylcarbinol verunreinigt war, konstatiert; dieser Kohlenwasserstoff entsteht dabei zweifellos durch die Reduktion von Triphenylcarbinol:



Bei den Versuchen mit Äthylbenzol wurde ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$  isoliert, welcher wahrscheinlich unter Mitwirkung von Natriumäthyl entsteht:



Um zu erkennen, ob diese neue Carbonsäuresynthese auch für die anderen Klassen von Kohlenwasserstoffen anwendbar ist, habe ich die entsprechenden Versuche mit Hexahydrobenzol und Diisoamyl

angestellt. In beiden Fällen wurden negative Resultate erhalten; mit Hexahydrobenzol habe ich zwar einige Tropfen einer über 200° siedenden und mit Wasserdämpfen flüchtigen öligen Säure erhalten, deren Menge aber für eine genauere Untersuchung durchaus nicht ausreichte.

Aus den mitgeteilten Tatsachen kann man vorläufig schließen, daß diese neue Synthese von Carbonsäuren nur in der Klasse der Benzolabkömmlinge ausführbar ist. Diese Reaktion wird durch die große Labilität und Reaktionsfähigkeit von Natriumalkylen bedingt; dabei spielt der negative Charakter der Phenylgruppe eine sehr wichtige Rolle. Man könnte nämlich diese Reaktion gewissermaßen als eine Wanderung des stark positiven Natriumatoms von einer schwach positiven Alkylgruppe zu einem ausgeprägt negativen Atomkomplex (Phenylgruppe) auffassen. Mit einer solchen Auffassung steht aber der Eintritt der Carboxylgruppe in die Seitenkette nicht in gutem Einklang.

Die Arbeit wird fortgesetzt und das Verhalten von anderen Kohlenwasserstoffen, von Thiophen usw., bei dieser Reaktion untersucht; andererseits werde ich versuchen, die teureren Natriumalkyle durch andere, leichter zugängliche Natriumverbindungen zu ersetzen.

### Experimenteller Teil.

#### Benzoessäure.

Man preßt 15 g Natriumdraht in 100 ccm Benzol (frei von Thiophen, über Natrium destilliert) und verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler mittels eines Korkes, durch welchen noch ein Trichter (mit Hahn) und ein Zuleitungsrohr für die Kohlensäure gehen. Wenn die Luft aus dem Apparat durch trockne Kohlensäure verdrängt ist, gießt man 25 g Quecksilberdiäthyl durch den Trichter zu. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Reaktion ein; der Natriumdraht schmilzt dabei zu kleinen Kügelchen, welche mit braunen Krusten bedeckt werden; in der Flüssigkeit bildet sich ein voluminöser brauner Niederschlag. Man erwärmt schließlich das Reaktionsgemisch auf einem Ölbad während mehrerer Stunden unter stetigem Durchleiten von trockner Kohlensäure; nach dem Erkalten setzt man der Reihenfolge nach Äther, Alkohol und Wasser hinzu. Die wäßrige Schicht wird von der ätherischen und vom Natriumamalgam abgetrennt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen; wenn der Alkohol abgetrieben ist, säuert man den Kolbenrückstand mit Schwefelsäure an und destilliert von neuem mit Wasserdampf; das saure Destillat wird mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, bis auf ein kleines Volumen verdampft, filtriert und mit Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Erkalten scheidet sich Benzoessäure krystallinisch aus; nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man ca. 2.8 g reine Benzoessäure mit dem Schmp. 121—122°. Die Ausbeute beträgt ca. 12 % der theoretischen.

0.2396 g Sbst.: 0.6075 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O. — 0.2317 g Sbst.: 0.5820 g CO<sub>2</sub>, 0.1039 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_6O_2$ . Ber. C 68.82, H 4.96.  
Gef. » 69.15, 68.51, » 4.99, 5.02.

Aus der ätherischen Lösung, welche beim Versetzen der Reaktionsprodukte mit Äther, Alkohol und Wasser sich bildete, wurde eine kleine Menge farbloser Krystalle mit dem Schmp. 88—90° erhalten; diese Substanz ist wahrscheinlich das durch Triphenylcarbinol verunreinigte Triphenylmethan, denn sie zeigt die für das Triphenylcarbinol charakteristische gelbe Färbung mit Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch.

0.1857 g Subst.: 0.6258 g  $CO_2$ , 0.1105 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{16}$ . Ber. C 93.39, H 6.61.

$C_{19}H_{16}O$ . » » 87.65, » 6.20.

Gef. » 91.91, » 6.66.

Verwendet man für diese Reaktion anstatt reinen Benzols ein Gemisch von absolutem Äther und Benzol, so erhält man ebenfalls Benzoesäure, aber mit einer bedeutend geringeren Ausbeute.

Bei der Anwendung von Zinkdiäthyl statt Quecksilberdiäthyl bleibt die Versuchsanordnung dieselbe. Die Ausbeute an reiner Benzoesäure beträgt in diesem Falle ca. 6 % der theoretischen.

#### Phenyl-essigsäure.

Für die Darstellung von Phenylessigsäure aus Toluol nimmt man 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm reines, trockenes Toluol (über Natrium destilliert) und verfährt genau so, wie es bei der Synthese der Benzoesäure eingehend beschrieben wurde. Man erhält schließlich ca. 2 g reine Phenyl-essigsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Farblose Blättchen mit dem Schmp. 76.5°.

0.2290 g Subst.: 0.5944 g  $CO_2$ , 0.1213 g  $H_2O$ .

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.56, H 5.92.

Gef. » 70.79, » 5.94.

Um einwandfrei zu beweisen, daß die erhaltene Säure wirklich die Phenylessigsäure und nicht etwa eine der isomeren Toluylsäuren oder ein Gemisch derselben ist, habe ich die erhaltene Säure einer Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen und dabei nur Benzoesäure bekommen; solches Verhalten bei der Oxydation setzt außer Zweifel, daß die betreffende Säure die Phenylessigsäure ist.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium und Zinkdiäthyl in Toluollösung erhält man ebenfalls eine beträchtliche Menge farbloser Krystalle. Das gewonnene Produkt ist indessen nicht homogen, was besonders deutlich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser hervortritt; neben den für die Phenylessigsäure charakteristischen Blättchen scheiden sich dabei auch kleine Nadelchen

aus. Die Analyse beweist indessen, daß dieses Produkt nur die isomeren Säuren  $C_8H_8O_2$  enthält.

0.1217 g Subst.: 0.3140 g  $CO_2$ , 0.0644 g  $H_2O$ .  
 $C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.56, H 5.92.  
 Gef. » 70.37, » 5.92.

Durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser gelingt es schließlich, zwei Säuren zu isolieren: die leichter lösliche Phenyl-essigsäure mit dem Schmp.  $76.5^\circ$  und die schwer lösliche *p*-Toluylessäure mit dem Schmp.  $175-178^\circ$ .

#### *m*-Tolyl-essigsäure.

Man nimmt 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm reines, trocknes *m*-Xylol (über Natrium destilliert) und erhält schließlich ca. 1.2 g farbloser Krystalle mit dem Schmp.  $60.5-61.5^\circ$ .

0.1901 g Subst.: 0.5011 g  $CO_2$ , 0.1150 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 71.95, H 6.73.  
 Gef. » 71.89, » 6.77.

Die Analyse und der Schmelzpunkt beweisen, daß die erhaltene Säure *m*-Tolyl-essigsäure ist:  $m-C_6H_4(CH_3).CH_2.COOH$ .

#### Hydratropasäure.

Man nimmt 25 g Natriumdraht, 50 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm reines trocknes Äthylbenzol (über Natrium destilliert) und leitet die Reaktion unter denselben Bedingungen, wie bei den eben beschriebenen Synthesen. In diesem Falle erhält man keine feste, sondern eine ölige Säure, die man von der Propionsäure durch die fraktionierte Destillation trennt. Nach zweimaliger Destillation erhält man ca. 1 g farblose Flüssigkeit, welche bei  $267-273^\circ$  übergeht und in einer Kältemischung bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt.

0.1996 g Subst.: 0.5245 g  $CO_2$ , 0.1197 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 71.95, H 6.73.  
 Gef. » 71.67, » 6.71.

Es wurde das Silbersalz dargestellt und analysiert.

0.1319 g Subst.: 0.0553 g Ag.  
 $C_9H_9O_2Ag$ . Ber. Ag 42.00. Gef. Ag 41.93.

Die erhaltene Säure ist zweifellos die Hydratropasäure,  $C_6H_5.CH(CH_3).COOH$ , denn die isomeren Säuren, welche bei dieser Reaktion sich bilden könnten, sind alle krystallinisch. Die Hydratropasäure wird als eine bei  $-20^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit mit dem Sdp.  $266-267^\circ$  beschrieben.

Aus den Reaktionsprodukten läßt sich neben dieser Säure noch ein Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{18}$  isolieren. Er stellt eine farblose Flüssig-

keit von schwachem, süßlich-aromatischem Geruch dar. Sdp<sub>12</sub>. 161—163°. Die Ausbeute ca. 2.5 g.

$$d_4^0 = 0.9858; d_4^{25} = 0.9685.$$

0.2035 g Sbst.: 0.6797 g CO<sub>2</sub>, 0.1568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.37, H 8.63.

Gef. » 91.90, » 8.62.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2229 g Sbst., 13.36 g Eisessig: Gefrierpunktserniedrigung 0.300°. Gefundenes Molekulargewicht 216.8, berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> 210.1.

Dieser Kohlenwasserstoff ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig.

#### 461. Emil Fischer und Adolf Krämer: Versuche zur Darstellung der $\alpha$ -Amino- $\gamma$ , $\delta$ -dioxy-valeriansäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1908.)

Das regelmäßige Auftreten des Serins unter den Spaltungsprodukten der Proteine, ferner die Entdeckung des Oxyprolins bei der Hydrolyse der Gelatine deuten neben anderen Beobachtungen darauf hin, wie schon früher hervorgehoben wurde, daß noch weitere aliphatische Oxyaminosäuren bei der Zertrümmerung der Proteine gebildet werden. Unter diesen kann man die Derivate der  $n$ -Valeriansäure und  $n$ -Capronsäure wegen der Beziehungen zum Ornithin und Lysin erwarten, und ihre Kenntnis bietet deshalb ein erhebliches Interesse. Die  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -oxy-valeriansäure ist bereits von P. Sørensen<sup>1)</sup> synthetisch erhalten und durch Kochen mit Salzsäure in racemisches Prolin verwandelt worden. Unsere Versuche waren darauf gerichtet, eine Dioxy-aminosäure, die zum Oxyprolin in derselben Beziehung stehen würde, synthetisch zu gewinnen. Nach verschiedenen vergeblichen Anläufen haben wir einen Weg eingeschlagen, welcher der von E. Fischer und Blumenthal<sup>2)</sup> bei der Synthese der  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -oxy-buttersäure benutzten Methode entspricht.

Als Ausgangsmaterial diente Epichlorhydrin, das sich nach den Beobachtungen von Reboul<sup>3)</sup> leicht mit Alkoholen zu einem Alkyl-dioxy-chlor-propan verbindet. Da diese Körper uns aber

<sup>1)</sup> Compt. rend. des trav. du lab. de Carlsberg (Kopenhagen) 6, 137—192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 106 [1907].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem., Suppl. 1, 236.