

## Natriumäthyl und Phenetol.

Man nimmt ein Gemisch von 6 g Natriumdraht, 60 ccm Hexan, 25 g Quecksilberdiäthyl und 40 ccm Phenetol<sup>1)</sup>. Die Reaktion beginnt von selbst, in der Flüssigkeit entsteht ein weißer Niederschlag und das Gemisch gerät in heftiges Sieden; wenn das Sieden nachgelassen hat, erwärmt man den Kolben auf einem Ölbad während 2 Stdn. auf 80–140°. Nach dem Erkalten versetzt man mit 100 ccm Hexan und dann vorsichtig mit Wasser. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; die ersten 250 ccm des Destillats sättigt man mit Kochsalz und zieht mit Äther aus; die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand überdestilliert; fast die ganze Menge geht bei 182–183° über, und das farblose Destillat erstarrt zu einer strahligen, schneeweißen Masse. Ausbeute ca. 10–12 g; die Substanz hat den Schmp. 41.5–42° und riecht intensiv nach Phenol; ihre Lösung wird intensiv violett durch Eisenchlorid gefärbt. Um das erhaltene Produkt noch präziser mit dem Phenol zu identifizieren, habe ich seinen Benzoessäureester dargestellt und den richtigen Schmp. 68–69° gefunden.

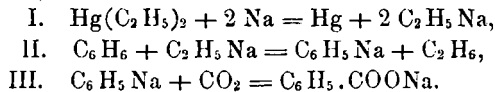
Ebenso verläuft die Einwirkung von Natriumäthyl auf Anisol; die Ausbeute an Phenol scheint in diesem Fall etwas geringer zu sein.

### 305. Paul Schorigin: Neue Synthese aromatischer Carbon-säuren aus den Kohlenwasserstoffen.

[II. Mitteilung.]

(Eingeg. am 30. Mai 1910; mitget. in der Sitz. am 13. Juni von Hrn. C. Mannich.)

In der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand hatte ich gezeigt, daß bei der Einwirkung trockner Kohlensäure auf ein Gemisch von Natrium, Quecksilberdiäthyl (bzw. Zinkdiäthyl) und Benzol Benzoessäure entsteht. Ich hatte damals die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion folgenderweise verläuft:



Seitdem ist es mir gelungen, die Richtigkeit dieser Auffassung durch die Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte zu beweisen. In der voranstehenden Abhandlung habe ich gezeigt, daß bei der Zersetzung von Natriumäthyl ein Gasgemisch entsteht, welches Äthan und Äthylen zu gleichen Volumina enthält.

<sup>1)</sup> Phenetol wurde von Kahlbaum bezogen und dreimal über Natrium destilliert.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2723 [1908].

In Gegenwart von Benzol sollte man dagegen die Bildung eines Überschusses von Äthan erwarten, falls das obige Schema richtig wäre. Die Versuche haben die Vermutung in vollem Maße bestätigt; bei drei Versuchen wurde das Verhältnis Äthan:Äthylen gefunden gleich 9.33; 12.19; 11.17 (noch größer wird dieses Verhältnis bei der Verwendung von Thiophen; es wurde z. B. bei einem Versuche gleich 133.31 gefunden); dementsprechend ist die Ausbeute an Thiophen-carbonsäure viel besser als an Benzoesäure.

Die Benzoesäure entsteht auch, wenn man anstatt Natrium Kalium verwendet; Kaliumäthyl reagiert also mit Benzol ebenso wie Natriumäthyl.

Mit Lithium geht dagegen diese Reaktion nicht, obgleich dabei Propionsäure in kleiner Menge entsteht; die erste Phase vom obigen Schema verläuft also wahrscheinlich auch in diesem Falle.

Zur Umsetzung mit Benzol ist aber Lithiumäthyl, wenigstens bei den gleichen Bedingungen wie Natriumäthyl, unfähig. Dieser Umstand steht vielleicht im Zusammenhange mit der Stellung, welche Lithium als typisches Element in dem periodischen Systeme der Elemente einnimmt.

Bei dieser Carbonsäure-Synthese kann man Quecksilberdiäthyl durch Quecksilberdiisoamyl ersetzen; Natriumisoamyl ist also zum doppelten Umtausch mit Benzol ebenfalls fähig.

Benzoesäure entsteht in diesem Falle allerdings in geringerer Menge. In der ersten Mitteilung hatte ich außer der Synthese von Benzoesäure noch diejenige von Phenyl-essigsäure, *m*-Tolyl-essigsäure und der Hydratropasäure aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen beschrieben. Seitdem habe ich noch andere Kohlenwasserstoffe in dieser Richtung untersucht und dabei die folgenden Säuren dargestellt: 1. *o*-Tolyl-essigsäure aus *o*-Xylol; 2. *p*-Tolyl-essigsäure aus *p*-Xylol; 3. *s*-Dimethyl-phenyl-essigsäure aus Mesitylen; 4. Diphenyl-essigsäure aus Diphenylmethan; 5. *p*-Homocuminsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  aus *p*-Cymol.

Von besonderem Interesse schien mir die Anwendung dieser Reaktion beim Thiophen, denn diese Substanz verhält sich bekanntlich in manchen Beziehungen den aromatischen Kohlenwasserstoffen täuschend ähnlich; die Versuche von Dimroth<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Thiophen mit Quecksilbersalzen noch leichter als Benzol reagiert. Nach der Analogie konnte man erwarten, daß aus Thiophen auch die Carbonsäure mit besserer Ausbeute entstehen würde. Die Versuche haben

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

diese Vermutung vollkommen bestätigt: man erhält nach dieser Methode die  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure mit einer Ausbeute von 35—40% der Theorie.

Die Carboxylgruppe tritt dabei ausschließlich in die  $\alpha$ -Stellung ein. Bei allen diesen Carbonsäure-Synthesen habe ich eine empirische Regelmäßigkeit bemerkt: die Carboxylgruppe tritt nämlich *stets* in eine solche Stelle ein, daß die entstehende Säure den niedrigsten Schmelzpunkt im Vergleich mit allen anderen möglichen Isomeren hat. Diese Regelmäßigkeit wird in allen untersuchten Fällen erfüllt; als Beispiele mögen folgende Synthesen dienen: aus Toluol entsteht die Phenylelessigsäure mit dem Schmp. 76.5°, die isomeren Toluylsäuren haben die Schmp.: *o*- 102°, *m*- 111°, *p*- 180°. Äthylbenzol gibt die flüssige Hydratropasäure, während alle 4 isomeren Säuren fest sind. Aus Thiophen entsteht die  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure mit dem Schmp. 126—127°, während die isomere  $\beta$ -Säure den höheren Schmp. 136° hat usw.

### Experimenteller Teil.

#### Die gasförmigen Reaktionsprodukte.

Bei der Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Natriumäthyl auf Benzol wurde derselbe Apparat benutzt, welcher für die Versuche über die Zersetzung von Natriumäthyl gedient hatte und in der voranstehenden Abhandlung beschrieben wurde; die Versuchsanordnung bleibt ebenfalls dieselbe. Für jeden Versuch wurde ein Gemisch von 12.9 g Quecksilberdiäthyl, 11—12 g Natriumdraht und 25 g reines trocknes Benzol (frei von Thiophen, über Natrium destilliert) verwandt. Schon äußerlich weicht diese Reaktion im wesentlichen von einer einfachen Zersetzung von Natriumäthyl ab: die lebhafteste Gasentwicklung erfolgt bei bedeutend niedrigerer Temperatur, bei 70—80° anstatt 110—120°. Der Versuch wurde dreimal ausgeführt, und die dabei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; in der vierten Kolonne finden sich die Resultate eines Versuchs, bei welchem anstatt Benzol Thiophen angewandt wurde.

Gesamtvolumen in ccm (0° und 760 mm) . . . . .	2965	2995	3004	3250
Prozentgehalt an Äthan . . . . .	54.45	55.37	55.40	65.65
» » Äthylen . . . . .	5.83	4.53	4.96	0.49
Volumen an Äthan in ccm . . . . .	1614	1658	1664	2133
» » Äthylen in ccm . . . . .	173	136	149	16
Verhältnis dieser Volumina . . . . .	9.33	12.19	11.17	133.31

Die Gase enthalten noch eine kleine Menge von Wasserstoff (ca. 3%). Die maximalen, theoretisch möglichen Volumina von Äthan und Äthylen, welche

aus 12.9 g Quecksilberdiäthyl und Natrium, durch einfache Zersetzung von Natriumäthyl entstehen können, betragen je 1120 ccm (0° und 760 mm).

Wenn die Umsetzung zwischen Natriumäthyl und Benzol (bezw. Thiophen) vollständig wäre, so müßte nur Äthan entstehen und zwar 2240 ccm.

Im Versuche mit Thiophen ist also die Ausbeute an Äthan ca. 96 % der theoretischen.

#### *o*-Tolyl-essigsäure.

Man erwärmt ein Gemisch von 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm reines, trocknes *o*-Xylol (über Natrium destilliert) auf einem Ölbad mit Rückflußkühler unter Durchleiten von trockner, reiner Kohlensäure; die Reaktion beginnt, wenn die Temperatur 80° erreicht. Die Reaktionsanordnung bleibt im allgemeinen genau dieselbe, wie bei der Darstellung von Benzoesäure aus Benzol. Man erhält schließlich 2.5 g fester Säure, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert wird; lange farblose Nadeln, Schmp. 88°. Die reine *o*-Tolylessigsäure schmilzt bekanntlich bei 88—89°.

0.2017 g Sbst.: 0.5295 g CO<sub>2</sub>, 0.1181 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 0.4538 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.95, H 6.73.  
Gef. » 71.60, 72.16. » 6.55, 6.81.

#### *p*-Tolyl-essigsäure:

Man nimmt 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 80 reines, trocknes *p*-Xylol (über Natrium destilliert) und erhält schließlich ca. 0.5 g farbloser Nadelchen mit dem Schmp. 90—91°. Die reine *p*-Tolylessigsäure soll nach Radziszewski und Wispek<sup>1)</sup> und Ruhemann<sup>2)</sup> bei 91°, nach Willgeröd<sup>3)</sup> bei 92° schmelzen.

0.1848 g Sbst.: 0.4856 g CO<sub>2</sub>, 0.1084 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.95, H 6.73.  
Gef. • 71.67, • 6.56.

#### 1.3-Dimethyl-phenäthylsäure-(5) oder *s*-Dimethyl-phenyl-essigsäure.

Aus 15 g Natrium, 25 g Quecksilberdiäthyl und 45 g Mesitylen<sup>4)</sup> und Kohlensäure erhält man schließlich ca. 3 g einer festen Säure, welche aus heißem Wasser in schneeweißen Nadeln krystallisiert und den Schmp. 99.5—100.5° hat. Die reine *s*-Dimethylphenyl-essigsäure soll bekanntlich bei 100° schmelzen.

0.2021 g Sbst.: 0.5412 g CO<sub>2</sub>, 0.1303 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.13, H 7.37.  
Gef. » 73.04, » 7.22.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1281 [1885].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3965 [1891].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 534 [1888].

<sup>4)</sup> Von Kahlbaum bezogen, dreimal über Natrium destilliert.

*p*-Homocuminsäure.

Man nimmt 25 g Natriumdraht, 50 g Quecksilberdiäthyl und 100 ccm trocknes *p*-Cymol (über Natrium destilliert) und erhält schließlich eine ölige Säure, welche beim Stehen erstarrt; nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser bekommt man schneeweiße Nadelchen (ca. 2.8 g) mit dem Schmp. 51–52°.

0.1843 g Stbst.: 0.5025 g CO<sub>2</sub>, 0.1298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.11, H 7.32.

Gef. » 74.36, » 7.88.

Methoäthyl-phenäthylsäure-(4) oder *p*-Homocuminsäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH schmilzt nach Rossi<sup>1)</sup> bei 52°. Um die erhaltene Säure noch sicherer mit *p*-Homocuminsäure zu identifizieren, habe ich ihr Amid (über das Chlorid) dargestellt und den richtigen Schmp. 170° beobachtet<sup>2)</sup>.

## Diphenyl-essigsäure.

Aus Diphenylmethan habe ich diese Säure nur mit geringer Ausbeute erhalten: nur ca. 0.2 g aus einem Gemisch von 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 60 g Diphenylmethan; feine farblose Nadelchen mit dem Schmp. 145–146°.

 $\alpha$ -Thiophen-carbonsäure.

Man nimmt 15 g Natriumdraht, 25 g Quecksilberdiäthyl und 50 g reines Thiophen<sup>3)</sup>. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft, energischer als mit Benzol, und man erhält schließlich ca. 8.5 g fester Säure, welche aus heißem Wasser in zentimeterlangen (3–4 cm) Nadeln mit dem Schmp. 126–127° krystallisiert (ca. 7 g); mehrfache Krystallisation änderte diesen Schmelzpunkt nicht. Bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure.

0.2024 g Stbst.: 0.3463 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1665 g Stbst.: 0.3050 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 46.84, H 3.15, S 25.03.

Gef. » 46.66, » 3.26, » 25.13.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. **1**, 139.

<sup>2)</sup> Fileti, Basso, Gazz. chim. Ital. **21**, 52 [1891].

<sup>3)</sup> Synthetisches Thiophen, von Schuchardt bezogen und zweimal über Natrium destilliert.