Den Toluylharnstoff hat er, wie auch ich, aus dem festen Toluidin bereitet.

Ein aus Wasser einmal umkrystallisirtes Produkt führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

0,2282 Grm. der trocknen Substanz gaben 0,5354 Grm. CO_2 und 0,1394 Grm. H_2O oder 63,98 % C und 6,78 % H.

0,2275 Grm. gaben 0,5332 Grm. CO_2 und 0,1484 Grm. H_2O oder 63,91 % C und 7,24 % H.

0,2433 Grm. gaben 41 Cc. N-Gas bei 15° und 721 Mm. Bst. oder 18,67 % N.

Die Formel des Toluylharnstoffs $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ verlangt:

Berechnet.		Gefunden.	
		I.	II.
$\text{C}_8 = 96$	64,00 % C	63,98 %	63,91 % C
$\text{H}_{10} = 10$	6,66 „ H	6,78 „	7,24 „ H
$\text{N}_2 = 28$	18,66 „ N	— „	18,67 „ N
$\text{O} = 16$	10,67 „ O	— „	— „
<hr/>			
99,99			

Aus der Lauge wurde, wie beim Phenylprodukt, Sulfo-glykolsäure erhalten.

Ich hätte gern diese Untersuchungen weiter fortgesetzt, da ich aber gegenwärtig daran gehindert bin, wollte ich wenigstens die schon erhaltenen Resultate veröffentlichen. Später jedoch gedenke ich diese Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Bern, Laboratorium des Herrn Prof. Nencki.

Die Benzoylcarbonsäure;

von

H. Kolbe.

Im Jahre 1847 unterwarf ich in Gemeinschaft mit Frankland im Laboratium von Lyon Playfair in London die Frage einer experimentellen Prüfung, ob die Cyanüre der Alkoholradikale beim Erhitzen mit Kalilauge,

also unter den nämlichen Verhältnissen, wo die Cyanwasserstoffsäure sich in Ammoniak und Ameisensäure umwandelt, ähnliche Veränderungen erleiden wie diese. Wir fanden als erstes Ergebniss unserer Versuche und unserer Voraussetzung entsprechend, dass das Cyanäthyl beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Propionsäure (damals von uns Metacetonsäure genannt) übergeht.¹⁾

¹⁾ Unser Bericht über diese kleine Untersuchung wurde der Londoner chemischen Gesellschaft im April 1847 vorgetragen, und sie ist einige Zeit nachher in den „Memoirs and Proceedings of the Chemical Society of London“, Bd. 3, S. 386 veröffentlicht, wo sich zugleich (S. 377) der 19. April als Datum der Sitzung angegeben findet, in welcher unter Vorsitz des Präsidenten Brande unsere Arbeit zum Vortrag kam. — Fast allgemein wird angenommen, dass unsere Entdeckung zu gleicher Zeit und von uns unabhängig auch von Dumas, Malaguti und Leblanc gemacht worden sei; Manche sind sogar geneigt, letzteren die Priorität zuzuerkennen. So steht im Jahresberichte von Liebig und Kopp pro 1847 und 1848 Bd. 1, S. 552: „Sie“ (Dumas, Malaguti und Leblanc) „stellten die Propionsäure durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl dar“, und wenige Zeilen weiter: „Auf dieselbe Art erhielten auch Frankland und Kolbe die Metacetonsäure“ (Propionsäure).

Kein Freund von Prioritätsstreitigkeiten, habe ich, obgleich mir seit Sommer 1847 wohl bekannt war, wie Dumas zu dieser Entdeckung kam, kein Wort darüber verloren. Auch jetzt beabsichtige ich mit Darlegung des Sachverhalts weniger, Frankland und mir die Priorität zu wahren, als bei dieser Gelegenheit die Geschichte der Chemie durch eine kleine Notiz zu bereichern.

Wie schon bemerkt, sind die Ergebnisse von Frankland's und meiner Untersuchung über das Cyanäthyl der Londoner chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 19. April 1847 vorgetragen worden. Ueber ein halbes Jahr später, am 8. November 1847, machten Dumas, Malaguti und Leblanc der Pariser Akademie der Wissenschaften die Mittheilung, dass sie Cyanäthyl durch Behandeln mit Kalilauge in Propionsäure umgewandelt hätten etc. (Comptes rend. 25, 656.)

Inzwischen war Dumas in London gewesen, wo ihm über Frankland's und meine Versuche berichtet worden ist.

Am 22. November 1847 (Comptes rend. 25, 734) gab Dumas die kurze Notiz, dass ihm bei seinem Besuche in England berichtet sei, dass auch ich die Umwandlung des Cyanäthyls in Metacetonsäure unter dem Einfluss von Kali beobachtet habe („que M. Kolbe avait reconnu, de son côté, la conversion de l'éther cyanhydrique en acide metacetonique, sous l'influence de la potasse“). Er verschwieg, dass

Jene Erfahrung liess mich vermuthen, dass die Cyanüre der Säureradikale bei entsprechender Behandlung die gleiche Veränderung, wie die Alkoholradikale erfahren möchten. In dieser Voraussetzung veranlasste ich im Jahre 1854 Hrn. Hermann Strecker (Bruder des verstorbenen Professor Adolf Strecker), welcher damals im Marburger Laboratorium bei mir arbeitete, zu prüfen, ob aus Cyanbenzoyl bei Behandlung mit Basen neben Benzoëssäure und Blausäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5CO \cdot COOH$ (Benzoylcarbonsäure) hervorgehe, welche zum Benzoylcyanür in der nämlichen Beziehung stehen würde, wie die Propionsäure (Aethylcarbonsäure) zum Aethylcyanür:

Es gelang H. Strecker, über dessen Versuche ich in den Annalen der Chemie Bd. 90, S. 62 berichtete, nicht, jene Säure zu gewinnen.

Ich erinnere mich, dass man mich damals einen Sanguiniker hiess, weil ich es für möglich erachtete, dass in den Säuren, welche wir jetzt als Carbonsäuren bezeichnen, Säureradikale dieselbe Rolle wie die Alkoholradikale spielen; ich bin daher nun doppelt erfreut darüber, dass, nachdem eben jetzt die Frage aufs Neue in experimentelle Bearbeitung genommen ist, durch die Versuche, über welche einerseits H. Hübner und K. Buchka¹⁾, andererseits L. Claisen²⁾ Mittheilungen gemacht haben (wie jetzt üblich, ohne analytische Belege), meine vor 23 Jahren ausgesprochene Idee volle Bestätigung erhalten hat.

Wenn auch die Ergebnisse, welche Hübner und Buchka und welche Claisen gewonnen haben, unter sich nicht übereinstimmen, jedenfalls deshalb, weil sie die Zer-

Frankland und ich von dieser Umwandlung ein volles halbes Jahr früher der Londoner chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht hatten.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1877, 10, 479.

²⁾ Daselbst 1877, 10, 429 und 844.

setzung des Cyanbenzoyls auf verschiedene Weise bewirkten, so lassen doch die, wenn auch nur dürftigen, Mittheilungen Claisen's über das chemische Verhalten des von ihm gewonnenen Produkts kaum einen Zweifel, dass dieses die von mir und H. Strecker vor 23 Jahren gesuchte Verbindung (Benzoylcarbonsäure) ist.

Claisen nennt diese Verbindung „Phenylglyoxylsäure“ und betrachtet sie als eine „wahre Ketonsäure“. — Ich kann nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass das Wort: „Ketonsäure“ zu den unklaren Bezeichnungen gehört, womit die moderne Chemie leider so freigebig ist, und hinter denen sich Mangel an Schärfe der Auffassung verbirgt. Eine solche Benennung würde eine Berechtigung haben, wenn einem jeden Keton eine Ketonsäure zugehörte. Das ist aber keineswegs der Fall. Denn wenn auch dem Keton der Essigsäure, dem Dimethylketon, von der Zusammensetzung $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \} \text{CO}$, eine Ketonsäure von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix} \} \text{CO}$ oder $\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (die Acetylcarbonsäure) entspricht, so ist doch von allen den Ketonen, z. B. dem Keton der Benzoësäure: $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \} \text{CO}$, welche kein Methylatom enthalten, keine Ketonsäure abzuleiten, welche zu jenem Keton in gleicher oder ähnlicher Beziehung steht, wie die Acetylcarbonsäure zum gewöhnlichen Aceton.

Die Bezeichnung: Ketonsäure ist daher eben so bedeutungslos, als wenn man eine Säure, welche durch Umwandlung eines der drei Methylatome des Trimethylcarbinols in Carboxyl entstehen kann von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix} \} \text{COH}^1$, als eine „wahre tertiäre Alkoholsäure“ proclamiren wollte.

¹⁾ Ich bin damit beschäftigt zu versuchen, ob diese Säure, welche zum Isopropylalkohol in ähnlichem Verhältniss stehen würde,

Claisen nennt die Benzoylcarbonsäure ausserdem „Phenylglyoxylsäure“. — Wenn wir die Glyoxylsäure als Formylcarbonsäure = $\text{HCO} \cdot \text{COOH}$ auffassen, so bedeutet „Phenylglyoxylsäure“ nichts Anderes als Formylcarbonsäure, welche an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Formyl ein Atom Phenyl enthält, wodurch aus dem Formyl Benzoyl, und wodurch die Phenylglyoxylsäure zu Benzoylcarbonsäure wird.

Die modernen Chemiker lieben es nicht, für eine zu benennende chemische Verbindung bloß einen leicht verständlichen Namen zu wählen, welcher eine bestimmte Auffassung ihrer chemischen Constitution ausdrückt; sie ziehen es vor, dieselbe statt mit einem, gleich mit einem halben Dutzend und oft mehr vieldeutiger Namen zu belegen, welche mehr oder weniger klare Beziehungen der betreffenden Verbindung zu anderen Verbindungen andeuten sollen, oft auch nur errathen lassen, und welche der betreffenden Abhandlung einen gelehrten Anputz geben.

Die citirten Mittheilungen von Hübner und Buchka und von Claisen liefern dazu ein Beispiel. Die Verbindung, deren Zusammensetzung diese Chemiker übereinstimmend durch die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOOH}$ ausdrücken, figurirt darin unter nicht weniger als fünf Bezeichnungen:

- 1) Phenoxylsäure (Hübner und Buchka),
- 2) Aromatische Brenztraubensäure (Claisen),
- 3) Phenylglyoxylsäure (Claisen),
- 4) Benzoylameisensäure (Claisen),
- 5) Wahre Ketonsäure (Claisen).

Ueber die Bedeutung der Bezeichnungen: „Phenylglyoxylsäure“ und „wahre Ketonsäure“ habe ich mich bereits ausgesprochen. Der Name „Benzoylameisensäure“ ist jedenfalls der verständlichste und fällt mit der Bezeichnung „Benzoylcarbonsäure“ nahe zusammen. Die Benennung „Phenoxylsäure“ ist ganz nichtssagend. Die Bezeichnung

wie die Salicylsäure zum Phenol, bei Behandlung des Isopropoxyd-Natrons mit Kohlensäure unter gleichen Bedingungen entsteht, wie aus Phenoxyd-Natron und Kohlensäure Salicylsäure hervorgeht.

„aromatische Brenztraubensäure“, durch welche die Benzoylcarbonsäure mit der Brenztraubensäure in Vergleich gebracht wird, erscheint deshalb inexact und unzulässig, weil die chemische Constitution der Brenztraubensäure selbst noch durchaus nicht feststeht.

Claisen hat die vor neun Jahren, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochene¹⁾ Hypothese, dass die Brenztraubensäure als Acetylcarbonsäure (Acetylkohlensäure), d. h. als Essigsäure aufzufassen sei, welche an Stelle des Methyls Acetyl enthalte, wie es scheint, adoptirt, und will mit der Benennung „aromatische Brenztraubensäure“²⁾ offenbar sagen, dass die in Rede stehende Säure an Stelle des Acetyls in der Brenztraubensäure Benzoyl enthalte.

Wozu diese unnöthige Umschreibung, welche eben so nichtssagend als undeutlich ist? denn unter aromatischer Brenztraubensäure kann man auch eine Brenztraubensäure verstehen, welche ein oder auch mehrere Wasserstoffatome ihres Acetyls etwa durch Phenyl substituiert enthält, so die Verbindung von der Zusammensetzung:

Zudem lässt die Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Brenztraubensäure noch eine andere Deutung zu. Ich selbst hege gegenwärtig Zweifel, ob die mit dem Namen Brenztraubensäure belegte Verbindung wirklich Acetylcarbonsäure ist, neige vielmehr zu der Vorstellung hin, dass dieselbe als Formylessigsäure aufzufassen sei, d. h. Substitutionsprodukt der Essig-

¹⁾ In meiner Abhandlung über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, Vortrag, gehalten bei Eröffnung des neuen chemischen Laboratoriums zu Leipzig, 16. November 1868. — Dieselbe findet sich abgedruckt in meiner 1872 bei Vieweg und Sohn erschienenen Schrift: Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig etc. S. 152 ff.

²⁾ Eine Unterscheidung von fetten und aromatischen Brenztraubensäuren ist, abgesehen von der Vieldeutigkeit der Bezeichnung, gewiss nicht sachgemäss.

säure, welches ein Atom Formyl an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Methylradikal der Essigsäure enthält:

Zuverlässig existiren zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung der Brenztraubensäure, von denen die eine Acetylcarbonsäure, die andere Formylessigsäure ist.

Ich zweifle nicht, dass es auch zwei in gleichem Sinne isomere Verbindungen von der Zusammensetzung der Benzoylcarbonsäure giebt, deren eine „Benzoylcarbonsäure“ und deren andere „Formylbenzoësäure“ (Formylphenylcarbonsäure) ist.

Vielleicht ist die von Hübner und Buchka Phenoxylsäure benannte Verbindung eben diese Formylbenzoësäure.

Leipzig, 22. Mai 1877.

Ueber Derivate der Paraoxybenzoësäure;

von

Dr. Oscar Hartmann.

Einige auf Veranlassung von Prof. Kolbe ausgeführte frühere Versuche¹⁾ über die Darstellung salicylsäurefreier Paraoxybenzoësäure aus Phenolkalium und Kohlensäure gaben mir den ersten Anstoss zu vorliegender Untersuchung.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 10, 99 ff.