ja doch, dass die Milchsäure unter Kohlenoxydentwicklung in den Aldehyd *par excellence* übergeht.

Bei dem Zutreffen so vieler und so verschiedener Analogien, wird man wohl einem Gase, dem Analyse und Volumgewichtsbestimmung unzweifelhaft die Formel

zuerkennen, einem Gase, welches sich durch Oxydation des Methylalkohols bildet und durch weitere Oxydation in Ameisensäure übergeht, welches den charakteristischen Geruch der Aldehyde besitzt und Silbersalze mit noch grösserer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt als der Aethylaldehyd, einem solchen Gase wird man seine Ansprüche auf Rang und Titel eines Normalaldehyds der Methylreihe nicht länger bestreiten wollen, selbst wenn es nicht gelingen sollte, die zugehörige Verbindung mit einem primären Alkalisulfit oder das Thialdin der Reihe darzustellen. Ist es doch bisher niemand eingefallen, die Homologie der Ameisensäure mit der Essigsäure zu bezweifeln, obwohl man weder das Ameisensäureanhydrid, noch die Thioameisensäure darzustellen im Stande gewesen ist.

LXI.

Synthese aromatischer Säuren.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. 68, p. 1298.)

Zu den verschiedenen Methoden, in organische Kohlenwasserstoffe, speciell in solche der aromatischen Reihe, den Kohlensäurerest (COOH) einzuführen, hat der Vf. eine neue hinzugefügt, welche darin besteht, dass man auf ein Gemisch

des Chlortürs oder Bromürs des Kohlenwasserstoffs und Chlorkohlensäureäther Natrium einwirken lässt.

Indem nun das Halogen durch das Natrium weggenommen wird, verbinden sich die beiden Reste zu dem Aethyläther einer Säure, welche ein Kohlenstoffatom mehr enthält als der angewandte Kohlenwasserstoff.

Benzoësäure wurde aus Benzol nach der angedeuteten Methode in folgender Weise erhalten.

90 Grm. Monobrombenzol und 60 Grm. Chlorkohlensäureäther wurden mit 3,5 Pfd. einprocentigem Natriumamalgam während mehrerer Tage auf 100—110° erhitzt. Neben Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelte sich noch ein mit grüner Flamme brennendes Gas, welches der Vf. für Chloräthyl hält. Wird dabei mit geschlossenen Gefässen operirt, so ist es, um Explosion zu vermeiden, erforderlich, den angehäuften Gasen von Zeit zu Zeit freien Austritt zu verschaffen. Der Process kann als beendigt angesehen werden, wenn über dem beweglich gewordenen Quecksilber keine Flüssigkeit mehr zu bemerken ist. Das Ganze wird zunächst mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug der Destillation unterworfen. Der bei 150° bleibende Retortenrückstand besteht zum grössten Theil aus Benzoësäureäther, der mit alkoholischer Kalilösung verseift wurde. Nach Verdampfung des Alkohols auf dem Wasserbade konnte aus der in Wasser gelösten Masse durch Zusatz von Salzsäure die Benzoësäure als weisse krystallinische Masse abgeschieden werden. Nachdem sie durch Umkrystallisation aus Wasser und Sublimation von den anhaftenden Verunreinigungen befreit war, wurde der Schmelzpunkt der Säure bei 120° und ihr Siedepunkt bei 244—246° beobachtet.

Der Bildungsprocess des Benzoësäureäthers wird durch nachstehende Gleichung verdeutlicht:

Auf ganz analoge Weise habe ich die Synthese der Toluylsäure bewerkstelligt.

102 Grm. Bromtoluol, dessen Siedepunkt zwischen 178 bis 185° lag, wurden in einem geräumigen Kolben mit 60 Grm.

Chlorkohlensäureäther und 4,5 Pfd. einprocentigem Natrium-amalgam in der Art erhitzt, dass der Kolben in eine kochende Salzlösung getaucht, mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung stand. Nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit verschwunden war, nahm man die Umsetzungsproducte mit Aether auf und destillirte, bis die Temperatur auf 180° gestiegen war. Es hinterblieb der Aethyläther der Toluylsäure, welche in derselben Weise abgeschieden und rein dargestellt wurde, wie die Benzoësäure. Der Schmelzpunkt der gereinigten Säure lag bei 176—177°.

Die Bildung der Toluylsäure resp. ihres Aethyläthers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht.

Versuche mit Brombenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$) haben andere Resultate ergeben. Die Untersuchung der entstehenden Producte, welche noch nicht beendet ist, hat bis jetzt die Existenz einer complicirteren Säure nachgewiesen, deren procentische Zusammensetzung durch die Formel, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, ausgedrückt wird. Dieselbe ist in Wasser wenig löslich, schmilzt über 100° und besitzt einen stark aromatischen Geruch.

Der Vf. bemerkt, dass der Process nicht so glatt verläuft, wie ihn die angeführten Formeln andeuten; als Nebenproducte in nicht unbedeutendem Maasse treten Kohlensäureäther, Quecksilberphenyl und Quecksilbertoluol auf. Der Kohlensäureäther ist, wie aus den Untersuchungen von Wilm und Wischin *) hervorgeht, ein stetiges Zersetzungsproduct des Chlorkohlensäureäthers, wenn derselbe höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Das entstandene Quecksilberphenyl konnte in weissen, an der Luft sich gelb färbenden Krystallen, welche bei 120° schmolzen, isolirt werden. Vielleicht sind es gerade die angeführten Quecksilberverbindungen, welche als Zwischenproducte die Bildung der Benzoësäure und Toluylsäure vermittelt haben. Der Vf. ist zur Zeit damit beschäftigt, die aufgeworfene Frage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, 150.