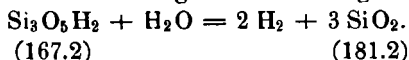


Wäre nämlich zwischen den beiden Hydroxylgruppen des mittleren Siliciumatoms ein Molekül Wasser ausgetreten, so müsste die Zersetzung mit Ammoniak nach folgender Gleichung verlaufen:



(167.2)

(181.2)

Das Gewicht der zurückbleibenden Kieselsäure müsste demnach grösser sein, als das der angewandten Substanz (108.4 pCt.).

Die Silicomesoxalsäure ist eine farblose, in Wasser unlösliche Substanz, die sehr unbeständig ist. Erwärmt man sie in einem Reagenzrohr, so tritt unter gelindem Verpuffen und Feuererscheinung Zersetzung ein. Ist die Säure sehr rein und vollkommen trocken, so genügt schon die Berührung mit einem Tuche, um die Zersetzung herbeizuführen. Man kann dies sehr schön zeigen, wenn man den Fractionirkolben, aus dem man das Octochlorid destillirt hat, einige Zeit an der Luft liegen lässt, wobei die Wandungen desselben sich mit einer dünnen Schicht der Säure überziehen. Berührt man nun das Ende des Condensationsrohres mit einer eisernen Feile, einer Federfahne oder nur mit einem trocknen Tuche, so findet unter Funksprühen eine Zersetzung der Säure statt.

Die Silicomesoxalsäure wirkt stark reducierend; so entfärbt sie schon beim gelinden Erwärmen eine alkalische Permanganatlösung.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

167. Ludwig Gattermann: Zur Synthese aromatischer Carbonsäuren.

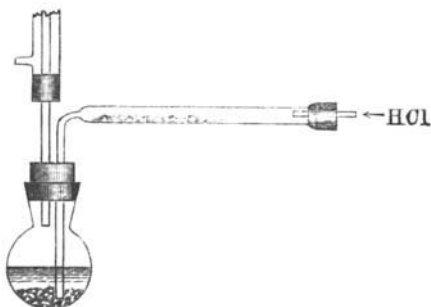
(Eingegangen am 11. April).

Im 244. Bande von Liebig's Annalen S. 79 ff. habe ich gezeigt, wie man mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction unter Anwendung von Harnstoffchlorid aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bezw. Phenoläthern Carbonsäureamide und damit auch Carbonsäuren darstellen kann. Späterhin (diese Berichte 23, 1190) habe ich dann diese Methode in der Weise vereinfacht, dass ich an Stelle des fertigen Harnstoffchlorides, zu dessen Gewinnung man des nicht immer zur Verfügung stehenden Phosgens bedarf, eine Mischung von Cyansäure (durch Erhitzen von Cyanursäure erhalten) und gasförmiger Salzsäure verwende. Da ich neuerdings für eine physikalisch-chemische Untersuchung einer möglichst grossen Anzahl aromatischer Carbonsäuren bedurfte, so habe ich mich der letzteren Methode wieder zugewandt und dieselbe noch so weit vereinfacht und bezüglich der Ausbeute verbessert, dass es jetzt mit Leichtigkeit gelingt, im Verlaufe weniger Stunden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen oder

Phenoläthern in guter Ausbeute Carbonsäuren darzustellen. Ich weise darauf hin, dass die Methode nur zur Gewinnung kleinerer Mengen von Säuren geeignet ist; will man grössere Quantitäten darstellen, so bedient man sich zweckmässiger des fertigen Harnstoffchlorides.

Ausführung der Synthese.

Zur Ausführung der Synthese bedient man sich des nebenbei skizzirten Apparates. Eine Lösung von 1 Gewichtstheil des Kohlenwasserstoffs oder Phenoläthers in 5—10 Gewichtstheilen Schwefelkohlenstoff wird in einem kleinen Rundkolben unter Wasserkühlung allmählich mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge fein pulverisirten, frisch dargestellten Aluminiumchlorides versetzt. Nachdem man dann den horizontalen Theil des aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Einleitungsrohres



mit $\frac{1}{2}$ —1 Theil gut entwässerter Cyanursäure beschickt hat, taucht man das Kölbchen in Wasser von $30-40^{\circ}$ ein, leitet über die Cyanursäure einen mässigen Strom von gasförmiger, trockner Salzsäure, die man einem mit geschmolzenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure beschickten Kipp'schen Apparate entnimmt, und erhitzt nun die Cyanursäure kräftig mit einer recht grossen Flamme. Man beobachtet dann, dass an den kälteren Theilen des Einleitungsrohres farblose Oeltropfen von Harnstoffchlorid sich condensiren und in die Schwefelkohlenstofflösung herabfliessen. Nachdem bei Anwendung von etwa 5 g Cyanursäure diese im Verlaufe von ca. einer Viertelstunde bis auf einen minimalen Rest verschwunden ist, hört man mit dem Einleiten von Salzsäure auf und erhitzt zur Vollendung der Synthese noch kurze Zeit. Das Reactionsgemisch besteht dann aus zwei Schichten; einer oberen hellen, den Schwefelkohlenstoff, sowie event. etwas unverändertes Ausgangsmaterial enthaltend, sowie einer unteren, meistens dunkel gefärbten, die ölig oder harzig oder auch wohl körnig sein kann und aus Doppelverbindungen der Säureamide mit Aluminiumchlorid besteht. Man giesst nun den Schwefelkohlenstoff ab, wäscht mit einer neuen Menge desselben nach und zersetzt dann das Reactionproduct vorsichtig mit Eiswasser, wobei sich die Amide meistens in guter Ausbeute abscheiden. Zur Reinigung presst man sie event. auf Thon ab und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um.

Verseifung der Amide.

Zur Verseifung von Säureamiden, die früher meistens durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien ausgeführt wurde, hat Bouveault (vgl. diese Berichte 26, Ref. 773) eine Methode angegeben, derzufolge man das Amid in kalter concentrirter Schwefelsäure löst, mit Natriumnitrit versetzt und dann allmählich erhitzt. Ich habe diese Methode dahin abgeändert, dass ich direct auf eine zum Sieden erhitzte Lösung des Amides in verdünnter Schwefelsäure Natriumnitrit einwirken lasse. Die Ausführung der Verseifung gestaltet sich folgendermaassen: Man erhitzt das Amid mit so viel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20—30 pCt. zum beginnenden Sieden, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann lässt man mit Hülfe einer Pipette, die man bis zum Boden des Gefässes in die Flüssigkeit eintaucht, allmählich das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge einer 5—10-procentigen Natriumnitritlösung einfließen, wobei sich unter Entweichen von Stickstoff und Stickoxyden die Säure in fester Form oder auch zuweilen ölig abscheidet. Nach dem Erkalten filtrirt man ab und äthert bei leicht löslichen Säuren das Filtrat noch aus. Um die so erhaltene Rohsäure von etwas beigemengtem Amid zu trennen, behandelt man jene mit Sodalösung oder Alkali und filtrirt vom ungelösten Amid ab. Beim Ansäuern mit Mineralsäuren fällt dann die reine Carbonsäure aus. Diese Methode besitzt vor der Verseifung mit Säuren oder Alkalien den Vorzug, dass sie in wenigen Minuten zum Ziele führt. Auch lassen sich auf diese Weise Säureamide verseifen, welche, wie das Amid der Mesitylen- oder Durol-Carbonsäure, nach der alten Methode nur sehr schwer angreifbar sind.

Ich habe die neue Form der Synthese zunächst auf die in den oben citirten Abhandlungen beschriebenen Fälle angewandt (Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Anisol, Phenetol, Naphtol-äther etc.) und stets in kürzester Zeit und in guter Ausbeute dabei die bereits beschriebenen Körper erhalten. Einige weitere Fälle mögen im Nachfolgenden ausgeführt werden.

Isodurolocarbonsäure.

(Nach Versuchen von stud. Prentice.)

Zur Anwendung gelangten die folgenden Mengenverhältnisse: 2 g Isodurolo, gelöst in 20 ccm Schwefelkohlenstoff und mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt; 4 g Cyanursäure. Temperatur 40°. Das in guter Ausbeute erhaltene Amid krystallisirt aus Wasser in Form farbloser Nadeln, welche bei 141—142° schmelzen.

0.124 g Sbst.: 9.3 ccm N (29°, 744 mm).

$C_{11}H_{15}NO$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.0.

Die aus dem Amid durch Verseifung mit Natriumnitrit erhaltene Isodurolocarbonsäure krystallisirt aus Ligroïn in Form farbloser Prismen vom Schmp. 164—165°.

0.1756 g Sbst.: 0.4763 g CO₂, 0.1251 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.15, H 7.86.

Gef. » 73.97, » 7.91.

Da der Säure die folgende Constitution zukommen muss, so darf sie dem Victor Meyer'schen Estergesetz zu Folge beim dreistündigen Kochen mit 3-procentiger alkoholischer Salzsäure nur äusserst wenig esterificirt werden, was nach Versuchen von Erb auch der Fall ist:



Angew. Säure: 0.1413 g.

Erhaltener Ester: Spuren.

Zurückgewonnene Säure 0.1368 g = 96.8 pCt.

Die bezüglich einer Isodurolocarbonsäure von Claus (diese Berichte 20, 3103) gemachten Angaben kann ich nicht bestätigen.

Durol und Harnstoffchlorid.

Die neue Modification der Harnstoffchloridsynthese führt nach Versuchen von S. Fritz beim Durol nicht zum Ziele. Man erhält zwar in recht guter Ausbeute ein Amid; dasselbe schmilzt jedoch ganz unscharf, und eine nähere Untersuchung ergab, dass es aus einer Mischung von Durol-, Isodurolocarbonsäureamid besteht. Die Ursache des Misslingens ist leicht einzusehen. Da bei der Synthese mit Vorliebe Wasserstoffatome substituiert werden, welche in *p*-Stellung zu einer Methylgruppe stehen, solche beim Durol aber nicht vorhanden sind, so werden hier Methyle abgespalten und an anderen Stellen wieder angefügt, was unter den obigen Versuchsbedingungen (erhöhte Temperatur und Anwesenheit von viel Salzsäure) besonders leicht geschieht. Mit fertigem Harnstoffchlorid erhält man jedoch das gewünschte Amid, wofern man nur in grosser Verdünnung und mit wenig Aluminiumchlorid (eine dem angewandten Durol gleiche Menge) unter Eiskühlung arbeitet, sowie die Reaction schon nach kurzer Zeit unterbricht. Das schon früher von mir beschriebene Amid konnte ich s. Z. durch Kochen mit alkoholischem Kali nur äusserst schwer verseifen. Selbst nach mehrtägigem Kochen erhielt ich nur so viel Säure, wie für eine Analyse nöthig war. Da das Amid sich jedoch mit Natriumnitrit sehr leicht verseifen lässt, so habe ich die Säure nochmals in grösserer Menge dargestellt und sorgfältig gereinigt. Es ergab sich, dass der frühere niedrige Schmelzpunkt von 112° unrichtig ist; derselbe liegt vielmehr bei 177°.

Carbonsäure des Diphenyls.

(Nach Versuchen von stud. Kjellbom.)

Zur Anwendung gelangten: 5 g Diphenyl, 8 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure. Temperatur 40°. Das durch Wasserdampf von etwas anhaftendem Diphenyl befreite Amid krystallisirt aus Eisessig in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 222—223°.

0.289 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 = C_{13}H_{11}NO$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.19.

Bei der Verseifung mit Nitrit erhält man, wie zu erwarten, die bei 218° schmelzende *p*-Carbonsäure des Diphenyls.

Harnstoffchlorid und Phenylpropyläther.

Das in guter Ausbeute erhaltene Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 154°.

0.258 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 756 mm).

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OC_3H_7 \\ \diagdown CO \cdot NH_2 \end{matrix} = C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.71.

Bei der Verseifung mit Nitrit entsteht die bekannte Propyläther-*p*-oxybenzoësäure vom Schmp. 142°, so dass auch hier wie immer die Synthese sich in *p*-Stellung zum Phenolätherreste vollzogen hat.

Harnstoffchlorid und Carvacrolmethyläther.

(Nach Versuchen von stud. Eugen Oberländer.)

Aus 5 g des Esters, 50 g Schwefelkohlenstoff, 8 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure wurde bei 40° ein Amid erhalten, welches aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 163—164° krystallisirt.

0.1138 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 757 mm).

$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_3H_7 \\ \diagdown OCH_3 \\ \diagdown CO \cdot NH_2 \end{matrix} = C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.77.

Die mit Nitrit erhaltene Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln vom Schmp. 154—155°.

0.1524 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.1059 g H₂O.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.19, » 7.72.

Den von mir aufgefundenen Gesetzmässigkeiten zufolge muss ihr der Analogie nach die folgende Constitution zukommen:



Harnstoffchlorid und Carvacroläthyläther.

Das wie beim Methyläther erhaltene Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form langer farbloser Nadeln vom Schmp. 133—134°.

0.1636 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 756 mm).

$C_{13}H_{19}NO_2$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.47.

Bei der Verseifung erhält man eine Säure, die aus Wasser in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 133° krystallisiert.

0.1472 g Sbst.: 0.38 g CO_2 , 0.1113 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.4, » 8.4.

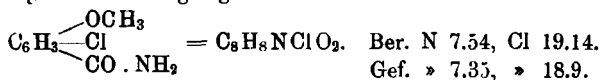
Harnstoffchlorid und o-Chloranisol.

(Nach Versuchen von stud. Rölfsen.)

Während halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction nur schwer eingehen, tritt diese bei halogensubstituirten Phenoläthern sehr leicht ein. Es ist dies nicht überraschend, da ja Phenoläther dieser Reaction bei Weitem leichter zugänglich sind als Kohlenwasserstoffe. Das zur Synthese verwandte o-Chloranisol war aus o-Anisidin nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt. Angewandt wurden: 5 g Chloranisol, 15 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure. Temp. 40°. Das unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirte Amid bildet farblose Nadeln vom Schmp. 193°.

0.2552 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 751 mm).

0.3957 g Sbst.: 0.302 g AgCl.



Die entsprechende Säure schmilzt bei 213° und war, wie zu erwarten, identisch mit der von Schall und Dralle (diese Berichte 17, 2529) beschriebenen Chloranissäure, sodass auch hier die $CO.NH_2$ -Gruppe in Parastellung zum Phenolätherreste getreten ist.

Harnstoffchlorid und o-Bromanisol.

Das o-Bromanisol war aus Anisidin nach Sandmeyer dargestellt. Die Mengenverhältnisse der Reaction waren die gleichen wie soeben. Das Amid bildet, aus Wasser krystallisirt, farblose Schuppen vom Schmp. 185°.

0.2692 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 756 mm).

0.2426 g Sbst.: 0.1996 g AgBr.

$C_8H_8NBrO_2$. Ber. N 6.09, Br 34.78.

Gef. » 6.11, » 35.01.

Bei der Verseifung wurde die bekannte Bromanissäure vom Schmp. 217° erhalten.

Weitere Beispiele für die Anwendbarkeit der Reaction werde ich in der folgenden Mittheilung geben.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.