

Ueber eine neue Synthese der aromatischen Carbonsäuren

Autor(en): **Frey, Hans**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1890)**

Heft 1244-1264

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-319039>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

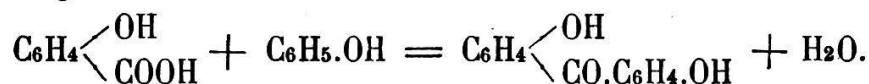
Dr. Hans Frey.

Ueber eine neue Synthese der aromatischen Carbonsäuren.

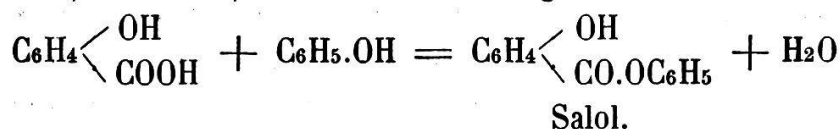
(Eingereicht im Juli 1890.)

Einleitung.

Bekanntlich verdanken wir *Friedel* die Einführung des Aluminiumchlorids als Mittel für die Synthesen in der organischen Chemie, und es ist kaum eine Reaktion so fruchtbar als diese gewesen. Sehr bald erkannte man auch, dass in vielen Fällen mit Vortheil statt Al_2Cl_6 auch die Chloride des Zinks oder Zinns angewendet werden können. *Nencki* fand dann später, dass, während die genannten Metallchloride oder concentrirte Schwefelsäure die Einführung organischer Gruppen in den Benzolkern ermöglichen, ein anderes wasserentziehendes Agens, nämlich das Phosphoroxychlorid, vorzugsweise verwendet werden kann, um den hydroxylierten d. h. an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff durch organische Radikale zu ersetzen. So gibt z. B. Salicylsäure mit Phenol und Zinnchlorid erhitzt das Salicylphenolketon nach der Gleichung:



Mit Phosphoroxychlorid und Phenol dagegen den Salicylsäurephenolester, das Salol, nach der Gleichung



Aehnlich wie die aromatischen verhalten sich auch die flüchtigen Fettsäuren beim Erhitzen mit Chlorzink und den Phenolen, und es wurden auf diese Weise einerseits aus Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. s. w., anderseits aus den verschiedenen Phenolen und α Naphthol von *Nencki**) und seinen Schülern eine ganze Reihe aromatischer Oxyketone dargestellt und genauer untersucht.

Es war nun naheliegend, auch das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen mit flüchtigen Fettsäuren und wasserentziehenden Agentien zu prüfen. Dieses Thema war der Gegenstand

*) Journal für praktische Chemie, Band 23, S. 147 u. 537 und Band 25 S. 273.

der im Nachfolgenden ausgeführten Versuche, und es ist mir gelungen, durch gleichzeitige Anwendung von Chlorzink und Phosphoroxychlorid eine neue Bildungsweise, nicht allein der aromatischen Ketone, sondern auch der aromatischen Carbonsäuren zu finden. Diese anders als bei den früheren Ketonsynthesen verlaufende Reaktion klar zu legen, sowie deren Produkte zu beschreiben, ist die Aufgabe dieser Zeilen.

Es muss noch bemerkt werden, dass schon früher durch Anwendung der *Friedel-Krafts'schen* Methode *Michaëlis**) aus Toluol und Essigsäureanhydrid das Tolylmethylketon erhalten hat und *Ador* und *Krafts****) aus Toluol mit Al_2Cl_6 und COCl_2 die Paratoluylsäure dargestellt haben.

1. Paratoluylsäuredarstellung aus Toluol und Essigsäure.

Um diese Synthese auszuführen, wurden zwei Reihen von Versuchen gemacht, im geschlossenen Rohre und im offenen Kolben.

Toluol, Essigsäure und Chlorzink wirken auch bei längerem Kochen nicht auf einander ein. Es wurden deshalb 20 gr Toluol und 20 gr Essigsäure mit 30 gr ZnCl_2 im zugeschmolzenen Rohre 10—15 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat nach und nach eine Reaktion ein unter Bildung eines schwärzlichen, schmierigen Produktes. Der Prozess wurde für vollendet gehalten, als sich die ursprünglich getrennten, klaren Flüssigkeiten vollständig in diese dickflüssige Masse verwandelt hatten. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Drucke eine grosse Menge Salzsäure, sowie ein angenehm riechendes Gas. Der ganze Inhalt der Röhre wurde mit viel Wasser ausgespült, wodurch man eine wässrige Lösung von ZnCl_2 und der überschüssigen Essigsäure erhielt, währenddem das leichtere Harz darauf schwamm. Dasselbe wurde mit 5prozentiger Natronlauge gekocht und das erhaltene Filtrat mit HCl versetzt. Der ausgefallene weisse, krystallinische Körper erwies sich als Toluylsäure. Die Menge derselben war aber zu gering, um eine eingehende Verfolgung der Reaktion zu ermöglichen. Die hierauf mit Zinnchlorid in gleicher Weise angestellten Versuche ergaben ebenfalls namentlich wegen der Zinndoppelsalze eine schlechte Ausbeute.

Man musste deshalb darnach trachten, die Reaktion schon bei niedrigerer Temperatur einzuleiten, und dieses wurde erreicht durch

*) Berliner chem. Ber. Bd. 15, S. 185.

**) Berliner chem. Ber. Bd. 10, S. 2175.

das noch stärker wasserentziehend wirkende Phosphoroxchlorid. Durch Anwendung desselben zugleich mit ZnCl_2 erhält man die Säure auch im offenen Kolben ziemlich glatt und in befriedigender Menge. Es wurde desswegen in der Folge die in grossen Quantitäten nothwendige Substanz stets nach der zweiten Methode gewonnen, selbstverständlich immer mit Variation der in Anwendung kommenden Substanzmengen, sowie der verschiedenen übrigen Bedingungen des Processes. Es hat sich hiedurch nachstehende Gewinnungsweise als die vortheilhafteste ergeben.

Darstellungsweise. In einem gut getrockneten Kolben, welcher mit Rückflusskühler versehen ist, werden 2 Theile Eisessig, 2 Theile gekörntes Chlorzink und 1 Theil Tolnol unter häufigem Umschütteln bei $105\text{--}110^\circ$ auf dem Paraffinbade gekocht. Dadurch geht das ZnCl_2 nach und nach vollständig in Lösung, und es bilden sich zwei scharf getrennte Schichten. Ist dies erreicht, so wird durch den Kühler in kleinen Portionen 1 Theil Phosphoroxchlorid eingetragen. Dieses muss mit grosser Vorsicht geschehen, weil die Einwirkung von POCl_3 leicht zu heftig werden kann. Desshalb ist es nothwendig, vor dem Nachgiessen jeweilen tüchtig umzuschütteln und während desselben den Kolben aus dem Paraffinbade herauszuheben. Gleich die ersten Antheile von POCl_3 bewirken eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, welche bis zum Ende der Reaktion anhält und durch ihre jeweilige Quantität ein Kriterium für den mehr oder weniger schnellen Verlauf der Einwirkung abgibt. Sobald alles Phosphoroxchlorid hinzugefügt ist, beginnt der Kolbeninhalt, der bis zu diesem Momente klar und farblos bleibt, gelb zu werden, und zwar vorab die untere der beiden Schichten. Man regulirt nun den Bunsen-Brenner so, dass die Flüssigkeit fortwährend in schwachem Kochen erhalten wird, was einer continuirlichen Temperaturerhöhung von 115 auf 130° entspricht. Je nach der Menge der verwendeten Substanzen, $30\text{--}50$ gr Toluol, dauert diese letzte Phase $\frac{1}{2}\text{--}1\frac{1}{2}$ Stunden. Während dieser Zeit vermischen sich die 2 ursprünglichen Schichten und die Farbe der dickflüssig werdenden Masse wird zunächst bräunlich, dann dunkelgrün und zuletzt tief grünlich-schwarz. Wenn diese Farben-Nuance auftritt, so geht die Reaktion ihrem Ende entgegen. Dasselbe ist erreicht, wenn statt der einzelnen grossen HCl -Blasen, die bis dahin fortwährend aufsteigen, auf einmal eine Menge kleiner Bläschen, oft explosionsartig im Kolben entstehen, die zwar noch immer Salzsäure enthalten, aber eine weitergehende Umsetzung der Körper anzeigen,

was aus der reichlichen Verharzung und der geringern Ausbeute ersichtlich ist. Sobald diese Erscheinung sich zeigt, entfernt man den Kolben sofort aus dem Paraffinbade und lässt am Kühler erkalten. Die völlig abgekühlte Masse wird dann mit viel Wasser versetzt und das hiedurch abgeschiedene, pechartige Harz durch Scheidetrichter von der wässerigen Lösung, welche phosphorige Säure, Salzsäure und $ZnCl_2$ enthält, getrennt und mit 5prozentiger Natronlauge ausgekocht. Dadurch wird die gebildete Paratoluylsäure als Natronsalz aus dem Harze ausgezogen, während letzteres zugleich eine härtere Consistenz annimmt. — Die Menge desselben blieb auch bei der sorgfältigsten Leitung des Processes immer ziemlich beträchtlich, ja es scheint sogar, dass die Verharzung zur Bildung der Säure unerlässlich ist. Alle Versuche einer weitem Verarbeitung dieses Nebenproduktes blieben ohne Erfolg, da weder mit H_2SO_4 , HNO_3 etc. noch mit Alkohol, Aether, Benzol etc. ein krystallinischer Körper erhalten werden konnte. — Die mit NaOH gewonnene gelbliche Lösung wird filtrirt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch unter Bildung von Kochsalz die Paratoluylsäure als weisses Pulver ausfällt. Von Beimengungen kann dieselbe am besten gereinigt werden durch nochmaliges Lösen in NaOH oder Na_2CO_3 und Fällen mit HCl, währenddem ein Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wegen der Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdampf nicht vortheilhaft ist.

Die oben beschriebene Gewinnungsweise der Paratoluylsäure ist am ausgiebigsten, wenn ca. 80 gr Eisessig, 80 gr $ZnCl_2$, 40 gr Toluol und 40 gr $POCl_3$ zur Verwendung kommen. Bei diesem Verhältniss kann bei vorsichtiger Leitung des Processes eine Ausbeute an Säure von 30—35 % des in Reaktion getretenen Toluols erhalten werden. Bei der oftmals versuchten Verarbeitung grösserer Mengen musste relativ mehr $POCl_3$ zugesetzt werden, und dennoch war die Quantität der erhaltenen Säure im Verhältniss eine geringere.

Die Analysen der in der dargelegten Weise erhaltenen und gereinigten Substanz lieferten zwar unter sich stimmende Zahlen, welche aber mit den für die Toluylsäure berechneten in Bezug auf C bis um 1 % differirten. Dieser Unterschied rührte offenbar von noch nicht entfernten Beimengungen her, was auch die spätere Nitrirung bestätigte. Zur vollständigen Reinigung wurde ein grösseres Quantum der Substanz sorgfältig sublimirt, wobei sich die Säure in äusserst feinen, schneeweissen Nadeln ansetzte und ein bräunlicher, harziger Rückstand blieb. Die Analyse derselben ergab der Formel $C_8H_8O_2$ gut entsprechende Werthe.

- I. 0,3066 gr. Substanz gaben 0,7849 gr. CO₂ und 0,1692 gr. H₂O.
 II. 0,3400 gr. Substanz gaben 0,8663 gr. CO₂ und 0,1860 gr. H₂O.
 III. 0,2499 gr. Substanz gaben 0,6473 gr. CO₂ und 0,1335 gr. H₂O.

Analysen

C ₈ H ₈ O ₂ verlangt	der sublimirten			der mit HCl gefällten	
	Substanz	Substanz	Substanz	Substanz	Substanz
	III.	II.	I.		
C 70,59	70,66	69,81	69,49		
H 5,88	5,93	6,38	6,07		

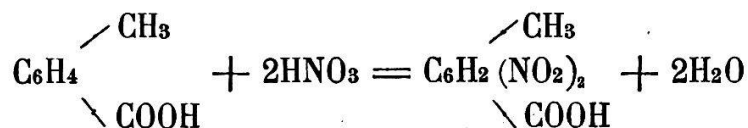
Auch die *Moleculargewichtsbestimmung* steht mit der Formel der Paratoluylsäure im Einklange. Die Versuche wurden nach der Methode von Raoult durch Depression des Erstarrungspunktes des reinen Phenols durch Hinzufügung kleiner Mengen der Substanz vorgenommen. Die 3 Serien von Bestimmungen ergaben:

Phenol	Substanz	Depression	Moleculargewicht
I. 19,1680 gr.	0,2740 gr.	0,726 °	149
II. 19,1680 „	0,3817 „	1,044 °	145
III. 15,2940 „	0,0735 „	0,290 °	126

Die Formel C₈H₈O₂ verlangt 136.

Die zu wiederholten Malen gemachte *Schmelzpunktbestimmung* ergab 175—176°. Beilstein und Yssel fanden 176—177°; einige Lehrbücher geben 180° an.

Das zuerst von Brückner*) erhaltene *Dinitroprodukt* wurde ebenfalls dargestellt, indem man 1 Theil der Substanz in einer Mischung von 20 Theilen H₂SO₄ und 10 Theilen reiner concentrirter HNO₃ in der Wärme löste und durch Erkalten auskrystallisiren liess. Die durch diesen Prozess:



erhaltenen, fein ausgebildeten Blättchen wurden mit H₂O gut ausgewaschen, getrocknet und zur Analyse verwendet. 0,2119 gr Substanz lieferten 23,8 cm³ Stickstoff bei 16° und 710 mm, was 12,15% N ent-

*) Berliner chem. Ber. Bd. 8, S. 1678.

spricht; die Formel $C_6H_2(NO_2)_2.CH_3.COOH$ verlangt 12,396 N. Die Schmelzpunktbestimmung ergab 158° (Brückner 157—158 $^\circ$). Auch die eigenthümliche Beobachtung, dass die Säure unter Wasser schon unter 100° schmilzt, konnte bestätigt werden.

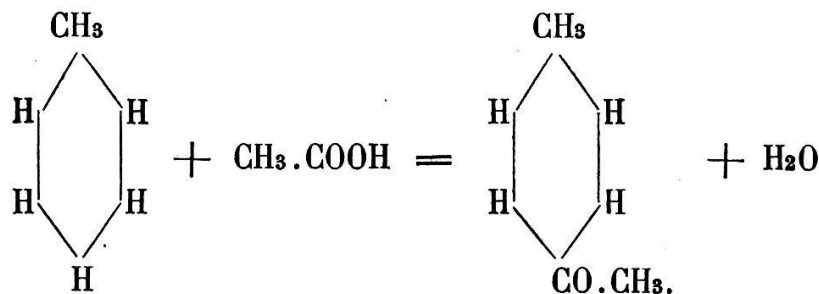
Bei der Nitrirung tritt ein eigenthümlicher, sehr an *Moschus erinnernder Geruch* auf. Derselbe rührt aber offenbar nur von verunreinigenden Nebenprodukten des zu diesem Zwecke einfach durch Fällung mit HCl gewonnenen Materials her; denn die sublimirte Paratoluylsäure, sowie die später zu erwähnende aus dem Ketonöl gewonnene, zeigten bei der Nitrirung keinerlei Geruch. Auch Brückner hat bei seiner aus Camphercymol gewonnenen Toluylsäure nichts Derartiges bemerkt.

Durch Oxydation der Toluylsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man *Terephtalsäure* $C_6H_4(COOH)_2$ 1. 4., welche durch ihr eigenthümliches Verhalten bei der Sublimation sich leicht von ihren Isomeren unterscheiden lässt. Diese Reaktion zeigt, dass die Methylgruppe zur Carboxylgruppe in der Parastellung 1, 4 steht.

2. Verlauf der Reaktion.

Nachdem das Endprodukt der Einwirkung der oben angegebenen 4 Körper vollständig erkannt war, schien es angezeigt, den ganzen Verlauf der Reaktion näher zu verfolgen.

I. Offenbar bildete sich zuerst aus Toluol und Essigsäure durch Wasserentziehung mittelst $ZnCl_2$, wie bei den bekannten Synthesen der Oxyketone von Nencki*) das Methyl-Tolyketon nach der Gleichung:



Um diese erste Phase nachzuweisen, wurde der Prozess der Toluylsäuredarstellung**) etwa 10—15 Minuten nach dem Dunkelgrünwerden des Kolbeninhaltes unterbrochen. Aus der jetzt erst wenig

*) Journal für praktische Chemie, Band 23, 147, 537 u. Band 25 S. 273.

**) Siehe diese Arbeit, S. 123.

verharzten Masse wurde das vermuthete Keton durch 3—4 stündiges Uebertreiben mittelst Wasserdampf ausgezogen. Das dadurch erhaltene Oel wies neben dem Geruch nach unangegriffenem Toluol auch einen stark ätherischen auf. Durch fraktionirte Destillation kann das Keton einerseits von dem leichtflüchtigen Toluol und anderseits von der ebenfalls in kleiner Menge gebildeten Toluylsäure, welche im Kolben zurückbleibt und in schönen farblosen Krystallen sich darin ausscheidet, getrennt werden.

Bei oftmaligem Wiederholen des Destillationsprozesses erhält man ein bei 216—217° siedendes Oel, was mit der Angabe von Michaelis 217° für das Methyltolylketon übereinstimmt. Unsere Versuche haben im weitem auch die Stellung der CH₃-Gruppe zur CO.CH₃-Gruppe dargethan; denn da aus diesem Keton die Paratoluylsäure gewonnen werden kann, so ist dasselbe offenbar das Paramethyltolylketon von der Formel



Die Analysen des Oels stimmten nicht sehr gut mit dieser Formel überein.

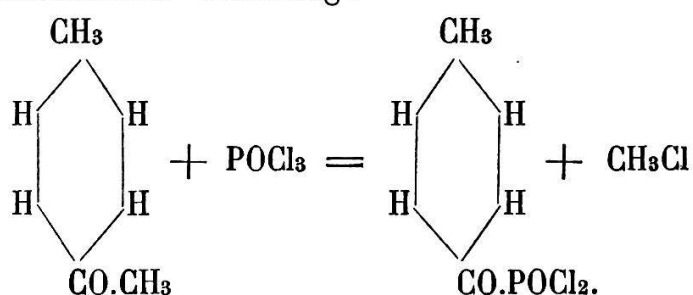
0,293 gr. Substanz gaben 0,8533 gr. CO₂ und 0,2249 gr. H₂O.

C ₉ H ₁₀ O verlangt	gefunden
C 80,59	80,16
H 7,46	8,60

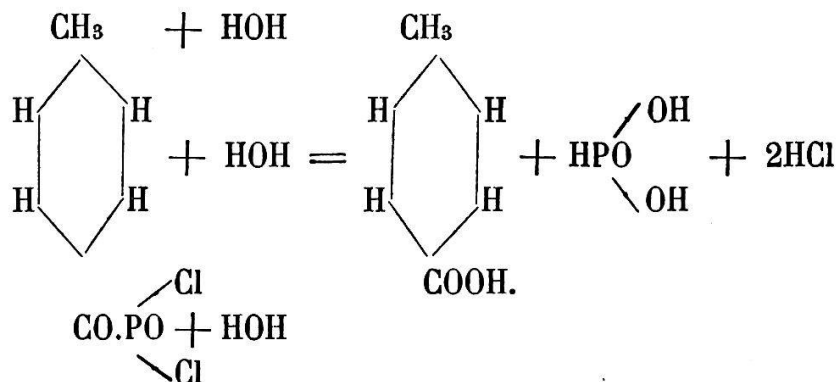
Es rührt dies offenbar von einem kleinen, nachgewiesenen Gehalte an Cl her, welcher, wie auch Michaelis seinerzeit fand, trotz vielmaliger sorgfältiger Reinigung durch fraktionirte Destillation nicht vollständig eliminirt werden kann, was bei der Analyse eine Vermehrung des Gewichts des Chlorcalciumrohrs bewirkt.

Um desswegen doch ganz sicher zu sein, wurde aus einer grössern Quantität des Oels das Dibromprodukt nach der Vorschrift von Michaelis dargestellt, mit dem Unterschiede jedoch, dass man den erhaltenen Körper nicht in NaOH sondern einfach in Wasser brachte, wodurch nach einigen Tagen die ganze Masse breiartig erstarrte. Die gereinigten, aus 60prozentigem Alkohol in grossen Nadeln erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt bei 99° (die von Michaelis aus concentrirtem Alkohol erhaltenen Schüppchen bei 100°). Die Analyse ergab für 0,2047 gr Substanz 0,2612 gr Bromsilber, was 54,30% Brom entspricht; die Formel C₉H₈Br₂O verlangt 54,84% Br.

II. Zum weitem Studium des Prozesses verarbeitete ich eine neue Portion auf Paratoluylsäure und fing während des Versuches die aus dem Kühler entweichenden Gase auf. Es geschah dies in einem Eudiometer, das in viel Wasser stand und durch eine Leitung mit Quecksilberverschluss mit dem Kühlerende verbunden war. Die in grosser Menge sich bildenden HCl Dämpfe lösten sich vollständig in H₂O auf; daneben aber sammelte sich im Eudiometer, namentlich während der letzten Phase des Prozesses, ein farbloses Gas an. Dasselbe brannte mit grünesäumter Flamme und erwies sich daher als Chlormethyl CH₃Cl. Gestützt auf diesen Nachweis, verläuft die weitere Reaktion im Sinne nachstehender Gleichung:



III. Bringt man diese Verbindung C₆H₄.CH₃.COPOCl₂, welche sehr unbeständig ist, mit H₂O zusammen, so zersetzt sich dieselbe wie folgt:



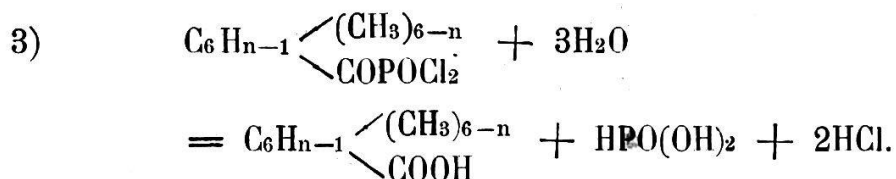
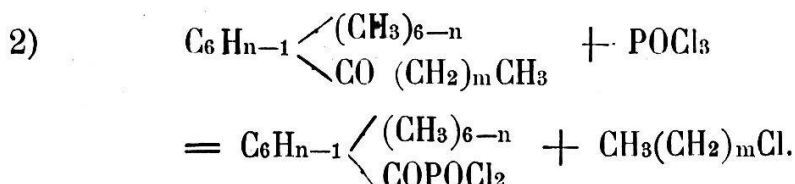
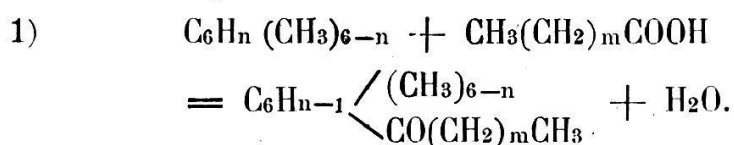
Obschon die ganze Darstellung der Toluylsäure in oben dargelegter Weise durch sorgfältiges Vorgehen in 3 verschiedene Phasen zerlegt werden kann, gehen die einzelnen Prozesse doch fast gleichzeitig neben einander vor sich, weil, wie es scheint, das einmal gebildete Keton in Gegenwart von POCl₃ nicht beständig ist. Hierdurch erklärt sich die relativ geringe Ausbeute an Keton, sowie die sofortige Bildung erheblicher Mengen der Säure, auch bei nur 10 Minuten langem Einwirken.

Nachdem der ganze Vorgang aufgeklärt war, hatte man auch die Mittel an der Hand, durch die in Anwendung gebrachten Mengen-

verhältnisse die Reaktion möglichst günstig zu leiten, so dass bei den letzten Versuchen mehr als $\frac{1}{3}$ des in Reaktion getretenen Toluols in die Säure übergeführt werden konnte. Von den beiden besten bis anhin gebräuchlichen Gewinnungsweisen durch Oxydation des Xylols mit HNO_3 und durch Ueberführen des Toluidins in die Säure, unterscheidet sich diese neue Methode dadurch, dass sie ermöglicht, direkt aus dem Kohlenwasserstoffe die entsprechende Säure rein zu erhalten, ohne mit den beiden Isomeren der Ortho- und Metatoluylsäure gemengt zu sein. Sie dürfte desshalb in Zukunft bei der Darstellung der reinen Paratoluylsäure an Stelle der frühern Anwendung finden.

3. Verallgemeinerung.

Der Verlauf der Paratoluylsäuredarstellung legte die Annahme nahe, dass diese Reaktion nicht nur für Essigsäure und Toluol, sondern in analoger Weise auch für die Homologen sowohl der fetten als auch der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe gelten werde, nach den allgemeinen Gleichungen.



Diese Erwartung wurde auch voll und ganz durch die späteren Versuche bestätigt. Wenn man anstatt Essigsäure die Propionsäure verwendet und im Uebrigen das Experiment ganz gleich ausführt, so erhält man und zwar in viel kürzerer Zeit ebenfalls eine Verharzung. Die durch Wasser abgeschiedene schwarze Masse zeigt einen starken, eigenthümlichen dem Methyltoluylketon ähnlichen Geruch, der offenbar von dem zum Theil noch vorhandenen Zwischenprodukte, dem Aethyltoluylketon $\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ herrührt. Die mit NaOH erhaltene

Lösung gibt mit HCl ein weisses Präcipitat, das sich als Paratoluylsäure erweist. Schon früher erhielt ich durch Einwirkung der Isobuttersäure und der Chloressigsäure auf Toluol in Gegenwart von Chlorzink bei 180° im geschlossenen Rohre eine weisse, krystallinische Säure, welches offenbar die Paratoluylsäure war, was aber wegen den zu kleinen Substanzmengen nicht genauer geprüft werden konnte.

Auch bei den Homologen des Toluols trat die vorausgesehene Reaktion ein. Zwar wirken Benzol und Essigsäure bei der Siedetemperatur des POCl_3 auch bei längerem Kochen im offenen Kolben nicht energisch genug auf einander ein, da nur eine schwache Ausbeute an Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ erhalten wurde und die Bildung der Benzoësäure fast ganz ausblieb. Hingegen zeigen weitere Versuche, welche gegenwärtig im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki angestellt werden und worüber in nächster Zeit referirt werden wird, dass auch aus den Xylolen die entsprechenden Säuren erhalten werden können. Es scheint somit, dass der Prozess um so leichter von statten geht, je mehr CH_3 - respektive CH_2 - Gruppen in den Kohlenwasserstoffen vorhanden sind.

Durch diese nachträglichen, bestätigenden Versuchsergebnisse hat sich die Reaktion als eine *allgemeine Darstellungsweise der aromatischen Carbonsäuren* und als *Zwischenprodukt der entsprechenden Ketone* erwiesen. Bis jetzt kannte man 11 allgemeine Methoden, um die aromatischen Säuren zu erhalten, so dass mit dieser neuen das Dutzend voll wird. Bei 10 derselben muss schon ein in den Benzolring eingeführtes Radikal wie NH_2 , Br, CH_3 , C_2H_5 u. s. w. vorhanden sein, das dann nach den verschiedenen Methoden in die Carboxylgruppe COOH verwandelt wird. Die einzige direkte Säuredarstellung war bis jetzt diejenige nach Friedel und Crafts. Bei derselben bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf den Kohlenwasserstoff zuerst das Säurechlorid, welches mit Wasser in Salzsäure und die aromatische Säure zerfällt. Obgleich diese Reaktion leicht von statten geht, wird man doch, abgesehen von dem unangenehmen Arbeiten mit COCl_2 , schon wegen der sehr theuren und sehr diffcilen Materialien AlCl_3 und COCl_2 in Zukunft wohl der neuen Methode den Vorzug geben, da die Reaktion ziemlich glatt verläuft und leicht auszuführen ist.

