

Einleitung

Objektyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **7 (1893-1897)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

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.

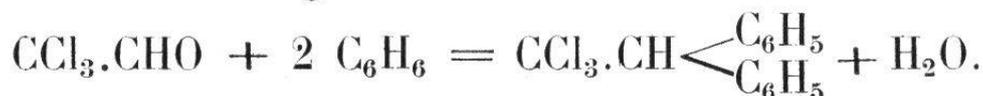
EINLEITUNG.



Die grossen Fortschritte, welche die organische Chemie in den letzten Jahrzehnten gemacht hat, und namentlich den synthetischen Aufbau unzähliger in der Natur vorkommender Verbindungen verdanken wir vorzugsweise den sogenannten Kondensationsreaktionen (auch, z. B. von Anschütz, « Kernsynthesen » genannt), worunter man solche versteht, bei denen zwei oder mehrere vorher nicht aneinander gebundene Kohlenstoffatome miteinander verknüpft werden.

Eine hervorragende Rolle unter den mannigfachen Kondensationsmitteln kommt der Schwefelsäure in ihren verschiedenen Konzentrationen zu.

Im Jahre 1872 erwies Baeyer ¹⁾ die Eigenschaft der Aldehyde, sich unter dem Einflusse der konzentrierten Schwefelsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Phenolen zu kondensieren, z. B. im Sinne der Gleichung:

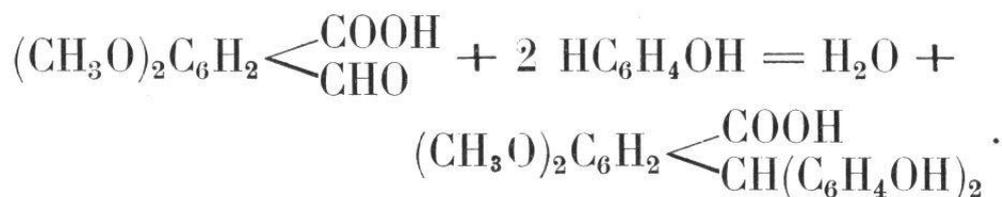


¹⁾ Ber. 5, 25, 280, 1095.

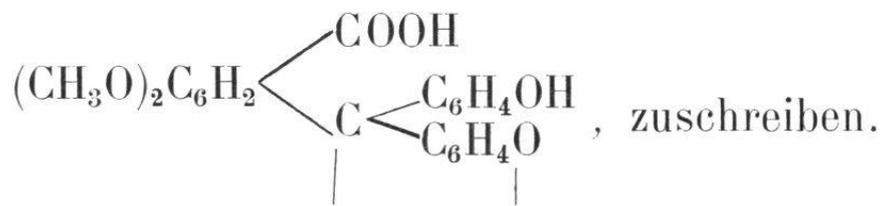
Zugleich fand er, dass es oft empfehlenswert ist, die Schwefelsäure mit Eisessig zu verdünnen.

Im Jahre 1873 kondensierten Viktor Meyer und Wurster¹⁾ Benzylalkohol mit Benzol gleichfalls unter dem Einflusse von konzentrierter Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt war. Dieses Kondensationsgemisch kam zumeist zur Verwendung, bisweilen aber auch die unverdünnte konzentrierte Schwefelsäure und zwar dann gewöhnlich bei niedriger Temperatur²⁾.

So kondensierten z. B. Liebermann und Seidler³⁾ die Opiansäure mit Phenol bei Gegenwart englischer Schwefelsäure und unter Abkühlung und stellten fest, dass die Opiansäure hierbei zunächst wie ein Aldehyd reagiert:



Indem aber hierauf eine Oxydation des entstandenen Kondensationsproduktes eintritt, bildet sich ein Körper, das Opiaurin, dem Liebermann und Seidler die Konstitution eines Aurins:



Bistrzycki und Oehlert⁴⁾ beschäftigten sich eingehender mit dieser Reaktion und zwar zunächst bei der einfachsten o-Aldehydbenzoesäure, der Phtal-

¹⁾ Ber. **6**, 963.

²⁾ Böttinger Ber. **14**, 1595.

³⁾ Ber. **20**, 873.

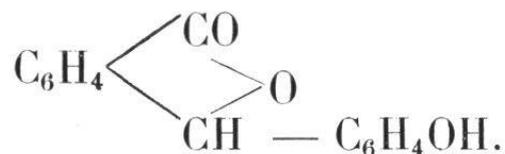
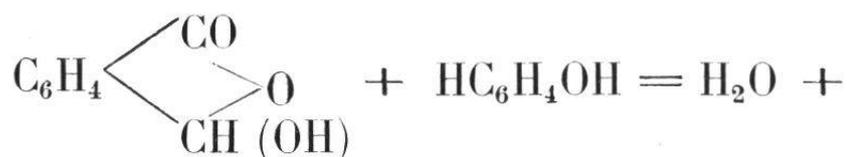
⁴⁾ Ber. **27**, 2632 und G. J. Oehlert, Inaug.-Dissert., Berlin 1893.

aldehydsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CHO} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$. Sie konstatierten hier die sehr interessante Thatsache, dass der Verlauf der Reaktion ganz wesentlich durch die Konzentration der als Kondensationsmittel dienenden Schwefelsäure bedingt wird.

Verwendet man eine Schwefelsäure von mehr als 73 Prozent, so reagiert die Phtalaldehydsäure ähnlich, wie es Liebermann und Seidler für die Opiansäure angegeben haben, während eine Schwefelsäure von einer geringeren Konzentration zu Verbindungen führt, die sich von der desmotropen Form der Phtalaldehyd-

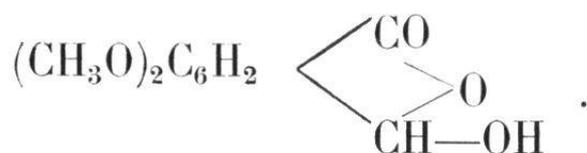
säure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CH-OH} \end{array}$, dem α -Oxyphthalid, ableiten und

in der aus der folgenden Gleichung ersichtlichen Weise entstanden sind:



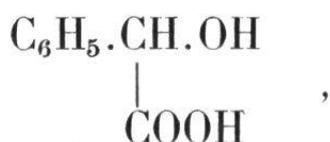
Oxyphenylphthalid.

Die Opiansäure verhält sich bei der Kondensation mit Phenolen vermittelt 73-prozentiger Schwefelsäure ganz analog der Phtalaldehydsäure, reagiert dann also im Sinne der Formel



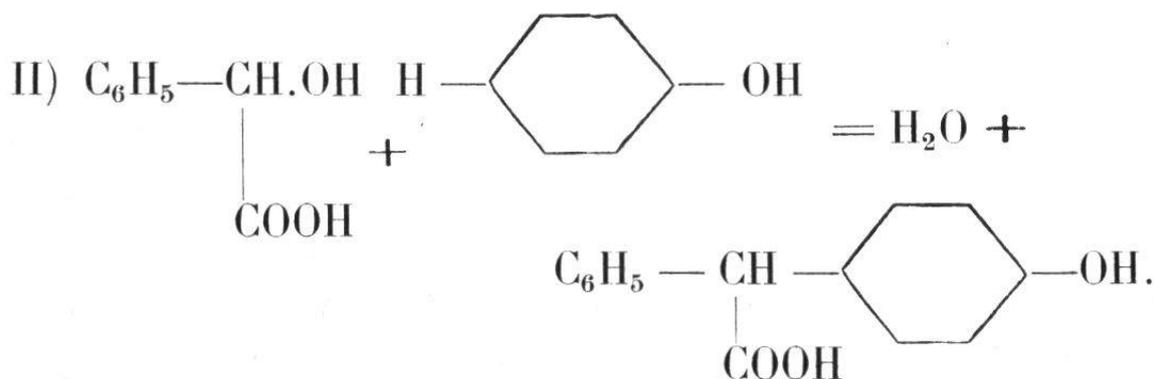
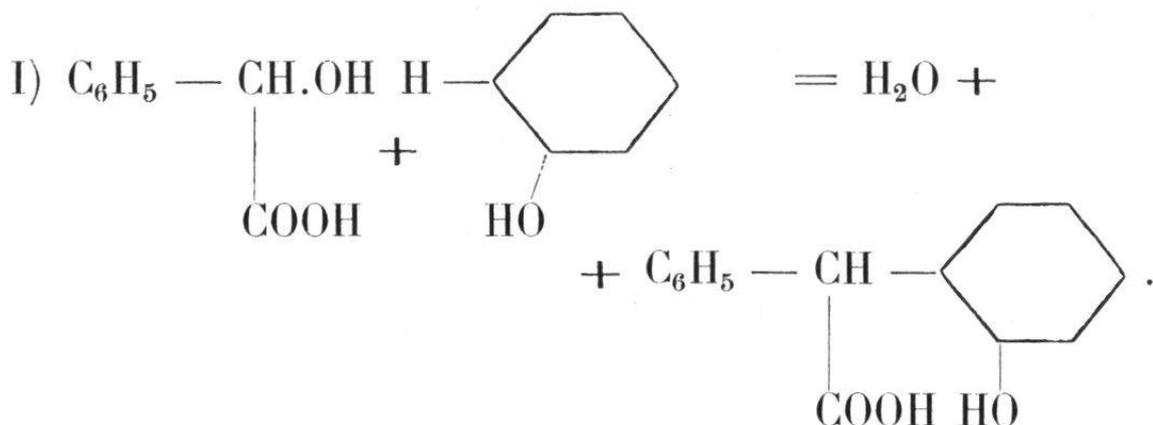
Dasselbe Kondensationsmittel, die 73-prozentige

Schwefelsäure, wurde später von Liebermann¹⁾ benutzt zum Aufbau von Isonarkotin aus Opiansäure und Hydrokotarnin. Der Befund von Bistrzycki und Oehlert, dass Phtalaldehydsäure unter den oben genannten Umständen sich wie ein aromatischer Alkohol mit Phenolen kondensieren kann, veranlasste Bistrzycki und Flatau²⁾, die ähnlich gebaute Mandelsäure, eine aromatische Alkoholsäure,



auf ihr Verhalten gegenüber Phenolen zu untersuchen.

Sie wiesen nach, dass Mandelsäure mit Phenol entsprechend den folgenden Gleichungen reagiert:

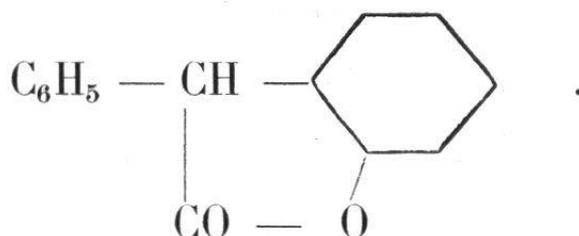


Bei der durch die Gleichung I) dargestellten Kon-

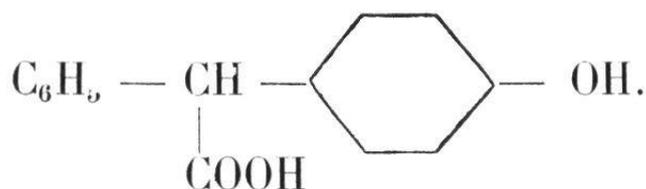
¹⁾ Ber. **29**, 184.

²⁾ Ber. **28**, 989; **29**, 125 und Berner Inaug.-Dissertation von J. Flatau, Berlin 1896.

densation reagiert das Wasserstoffatom, welches sich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindet, mit der Carbinolgruppe der Mandelsäure, und es entsteht eine Orthooxydiphenyllessigsäure, welche als α -Oxysäure bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht Wasser abspaltet und in ein Lacton übergeht, in das *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton,



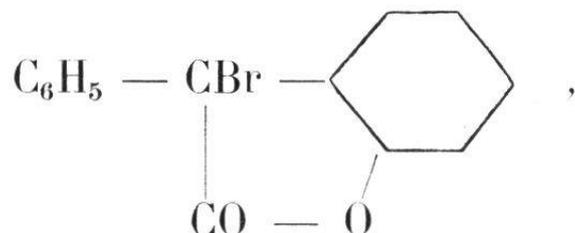
Bei dem der Gleichung II) entsprechenden Prozess tritt dasjenige Wasserstoffatom mit der Mandelsäure in Reaktion, welches sich in Parastellung zur Hydroxylgruppe befindet, und es entsteht eine *p*-Oxydiphenyllessigsäure,



Bistrzycki und Flatau versuchten auch, Kondensationen mit verschiedenen Schwefelsäuren auszuführen, die schwächer als 73-prozentig waren; doch erwiesen sich diese als nicht vorteilhaft. Eine stärkere als die 73-prozentige Schwefelsäure war dagegen deswegen nicht anwendbar, weil sie bei der Kondensationstemperatur von 120–130° die Mandelsäure in Benzaldehyd und Ameisensäure spaltet (analog wie alle α -Oxysäuren).

Bistrzycki und Flatau haben weiter die Allgemeinheit dieser Reaktion bei anderen einfachen Phenolen, wie bei meta- und para-Kresol, Hydrochinon, β -Naphthol bestätigt gefunden.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dass die Methingruppe des Carbinolrestes im o-Oxydiphenyl-essigsäurelacton sich ausserordentlich leicht bromieren lässt, und dass in dem gebildeten Bromlacton,



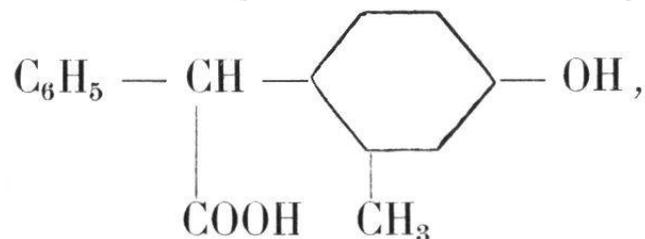
das Bromatom sich wieder auffallend leicht durch andere Gruppen, z. B. die C₂H₅O-Gruppe, ersetzen lässt.

Die Untersuchungen von G. Cramer¹⁾ haben diese Leichtbeweglichkeit des Bromatoms noch weiter bestätigt. Die durch Kondensation mit meta- oder para-Kresol erhaltenen Lactone zeigten ein analoges Verhalten.

Die p-Oxydiphenyl-essigsäure, welche Bistrzycki und Flatau²⁾ erst nach Überwindung vieler Schwierigkeiten in reinem Zustande darstellen konnten, haben sie nicht näher untersucht, ebensowenig die analogen Säuren, welche sich voraussichtlich aus gewissen homologen Phenolen erhalten liessen

Das nähere Studium dieser p-Säuren wurde mir von Herrn Prof. Dr. Bistrzycki übertragen.

Im folgenden soll eingehend über die p-Oxydiphenyl-essigsäure und ihre Derivate und die Darstellung des nächsten Homologen, der m-Kresylphenyl-essigsäure,



¹⁾ G. Cramer, Inaug.-Dissert., Freiburg i/Schweiz, 1897.

²⁾ Ber. **30**, 125.

berichtet werden. Zum Vergleich mit den erhaltenen Derivaten der p-Oxydiphenyllessigsäure wurden auch einige analoge Abkömmlinge der isomeren o-Säure dargestellt.

