

# Einleitung

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.  
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in  
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **3 (1907-1913)**

Heft 1: **Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren  
mittels konzentrierter Schwefelsäure**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

## **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.

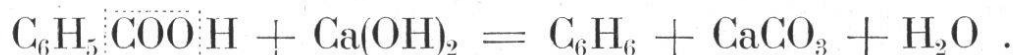
## **Haftungsausschluss**

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.

---

Unter den Reaktionen der organischen Säuren ist die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden eine der am längsten bekannten. Anscheinend hat sie Eilhard Mitscherlich <sup>1)</sup> zuerst beobachtet, als er im Jahre 1833 Benzoesäure, mit gelöschtem Kalk gemischt, der trockenen Destillation unterwarf. Er erhielt dabei Benzol:



In der Folge ist dieser Vorgang bei vielen anderen Säuren studiert worden, so 1837 an der Essigsäure <sup>2)</sup>. Heute führt jedes Lehrbuch diese Reaktion bei der Besprechung der Carbonsäuren an, und die Werke, welche sich speziell mit der Schilderung organischer Reaktionen beschäftigen, widmen der Kohlendioxydabspaltung ein besonderes Kapitel <sup>3)</sup>.

Um so auffallender ist es, wenn in den allgemeinen Lehrbüchern selten oder gar nicht hervorgehoben wird, daß gewisse Carbonsäuren unter Umständen auch einer Kohlenmonoxydabspaltung fähig sind, was für einzelne Säuren schon seit langem bekannt ist.

---

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 55, 41 [1833], oder Ann. der Pharm. (später Liebig's Ann. genannt) 9, 43 [1834].

<sup>2)</sup> Persoz, Revue scientifique, 1, p. 51 [Zitiert nach Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Band 4, S. 361]. Ann. der Chem. und Pharm. 33, 181 [1840].

<sup>3)</sup> Lellmann, Prinzipien der organ. Synthese. Berlin, 1887. S. 441. Seelig, Organ. Reaktionen und Reagentien. Stuttgart, 1892. S. 283.

Döbereiner <sup>1)</sup> teilte nämlich schon im Jahre 1816 mit, daß Blei- oder Ferrioxalat beim Erhitzen für sich neben Kohlendioxyd auch Kohlenmonoxyd ergeben, und zwei Jahre darauf <sup>2)</sup>, daß die Oxalsäure oder ihre Alkalisalze bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gleiche Raumteile der beiden Kohlenoxyde liefern. Englische Schwefelsäure vermag nach Döbereiner diesen Zerfall nicht zu bewirken <sup>3)</sup>. Letzteres ist, wie heute allgemein bekannt, nicht richtig, da bei mäßigem Erhitzen <sup>4)</sup> auch die sogenannte englische Schwefelsäure, worunter wir eine solche vom spez. Gewicht 1,83 (= 91 %) verstehen, die Oxalsäure wie die rauchende zerlegt. Schon 1826 fand Dumas <sup>5)</sup>, daß auch die freie Oxalsäure beim Erhitzen Kohlenoxyd liefert. Inzwischen hatte Döbereiner festgestellt, daß Äpfelsäure <sup>6)</sup>, ferner Ameisensäure <sup>7)</sup> und Weinsäure <sup>8)</sup> beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure mehr oder minder leicht Kohlenoxyd abspalten. Auf gleiche Weise entwickelte Robiquet <sup>9)</sup> 1837 Kohlenoxyd aus der Citronensäure.

Wie man sieht, war um jene Zeit eine Kohlenoxyd-  
abspaltung bereits bei mehreren Säuren bekannt. Es erschien daher an sich nicht besonders merkwürdig, als Philippe Walter im Jahre 1840 mitteilte <sup>10)</sup>, daß auch die *Campher-säure* beim Erhitzen mit rauchendem Vitriolöl reichliche Menge von Kohlenmonoxyd entwickelte. Um so größeres Aufsehen erregte die Deutung, welche dieser Reaktion durch Dumas zuteil wurde: Er glaubte nämlich, daß dabei die

---

<sup>1)</sup> Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. 16, 106.

<sup>2)</sup> Ebenda 23, 68.

<sup>3)</sup> Ebenda 23, 72.

<sup>4)</sup> Vergl. Bredig u. Lichty, Zeitschr. f. angew. Ch. 19, 367 [1906].

<sup>5)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. [2] 33, 110.

<sup>6)</sup> Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 26, 276 [1819].

<sup>7)</sup> Ebenda 32, 345 [1821].

<sup>8)</sup> Gilbert's Ann. d. Phys. 72, 201 [1822].

<sup>9)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. [1] 65, 86.

<sup>10)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. (2) 74, 38 [1840]; 75, 212 [1840] (hier mit Phosphorpenoxyd); (3) 5, 187 [1842], und besonders 9, 177 [1843].

zweibasische Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$  (nach heutiger Formulierung), in die gleichfalls zweibasische Sulfocamphylsäure,  $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$ , in *der* Weise übergehe, daß ein *Kohlenstoffatom* der ersteren durch die Gruppe  $SO_2$  ersetzt werde, und faßte die Sulfocamphylsäure als der Formel  $C_9(SO_2)H_{16}O_4$  entsprechend konstituiert auf. Dumas selbst hat diese Anschauung allerdings nicht direkt ausgesprochen. Doch hat er sie indirekt vertreten in der berühmten Abhandlung, die er am 3. Februar 1840 in der Pariser Académie des Sciences vortrug. Er sagte dort nämlich <sup>1)</sup>: « Jusqu'ici j'ai raisonné comme si la loi des substitutions ne s'appliquait réellement qu'au remplacement de l'hydrogène qui en a fourni les premiers exemples. Mais les chimistes savent que, dans une substance organique, non seulement on peut remplacer l'hydrogène, mais aussi l'oxygène, l'azote, comme il est facile d'en citer de nombreux exemples. Bien plus, *on peut faire subir de véritables substitutions au carbone*, ce qui montre assez combien serait artificielle cette classification des substances organiques qui reposerait uniquement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille. Dans un composé organique tous les éléments peuvent donc être successivement déplacés et remplacés par d'autres. Ceux qui disparaissent le plus aisément, abstraction faite de certaines conditions de stabilité qu'on ne sait pas encore prévoir, sont ceux dont les affinités sont les plus énergiques. Voilà pourquoi l'hydrogène est le plus aisé à soustraire et à remplacer, voilà pourquoi le carbone est un des plus rebelles ; car nous connaissons peu de corps qui puissent agir sur le charbon et non sur l'hydrogène. »

Walter fügt bezüglich dieses Vortrages hinzu : « Il y a (dans ce mémoire) un passage obscur pour beaucoup de monde qui a trait à une observation que j'ai faite quelque temps avant la lecture de ce mémoire et que j'ai communiquée à M. Dumas. »

---

<sup>1)</sup> Zitiert nach Ph. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. (2) 74, 38 [1840].

Diese Beobachtung war eben die Bildung von Sulfo-  
camphylsäure aus Camphersäure. Und bezüglich ihrer Deu-  
tung (« véritable substitution au carbone ») sagt Walter  
ein wenig später <sup>1)</sup>: « L'acide sulfurique anhydre agit sur  
l'acide camphorique anhydre d'après les règles de substitu-  
tion. A la place du carbone enlevé à l'acide camphorique  
on voit se placer les éléments de l'acide sulfureux. »

Es ist hier nicht der Ort, auf die Widersprüche einzu-  
gehen, die diese Formulierung des Vorganges erregte. Sie  
war der Anlaß zu dem bekannten Spottbriefe, den Liebig in  
den Annalen der Chemie und Pharmacie zu veröffentlichen  
für gut fand. Dumas selbst hat übrigens die Idee einer  
direkten Substitution des Kohlenstoffs in organischen Ver-  
bindungen nicht weiter aufrecht erhalten; wenigstens ist er  
auf seine oben angegebene Meinung nie wieder zurückge-  
kommen.

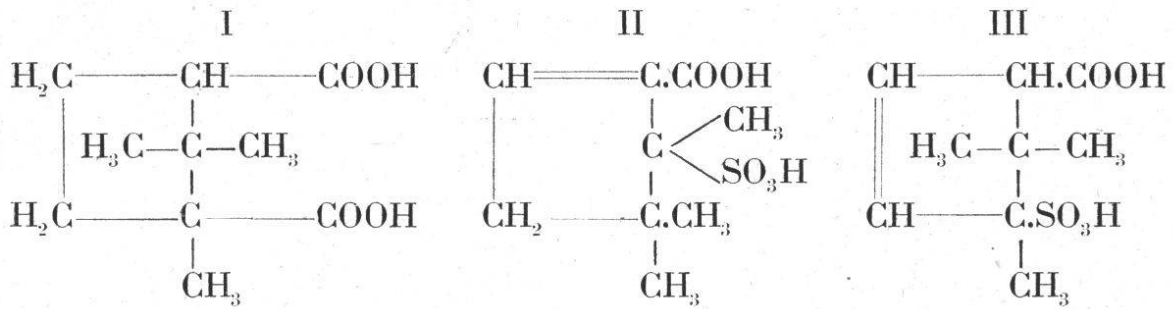
Der Vorgang bei der Bildung der Sulfoamphylsäure  
ist auch noch heute nicht aufgeklärt. Es ist inzwischen  
durch W. Koenigs und Carl Meyer <sup>2)</sup> festgestellt worden,  
daß die wasserfreie Sulfoamphylsäure in Wirklichkeit nach  
der Formel  $C_9H_{14}SO_5$  zusammengesetzt ist, und daß die  
krystallisierte **3** Moleküle Krystallwasser enthält, von denen  
2 unter  $100^{\circ}$ , das dritte erst bei  $107^{\circ}$  entweichen. Während  
die Konstitutionsformel der Camphersäure nach langen Be-  
mühungen endlich mit Sicherheit ermittelt worden ist (Sche-  
ma nach J. Bredt), besteht bezüglich der Formel der Sul-  
foamphylsäure immer noch Unsicherheit. Aller Wahrschein-  
lichkeit nach <sup>3)</sup> entspricht sie dem Schema II oder III :

---

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. (2) 75, 212 [1840]. Vergl. auch  
ebenda [3] 9, 183 [1843].

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 27, 3466 [1894].

<sup>3)</sup> Vergl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braun-  
schweig, 1905. S. 572.

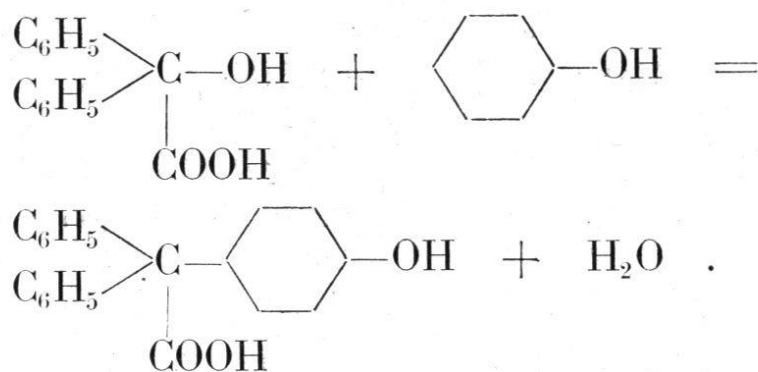


Jedenfalls läßt sich sagen, daß die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Camphersäure von anderer Art ist als die Eliminierung desselben aus den früher genannten Säuren, der Ameisensäure, der Oxalsäure und der ein- oder mehrbasischen  $\alpha$ -Oxysäuren (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure). Bei allen diesen Säuren *kann* man sich vorstellen, daß die Reaktion in einer primären Abspaltung von Ameisensäure besteht, die in zweiter Phase zu Kohlenoxyd anhydrisiert wird. Für die  $\alpha$ -Oxysäuren hat von Pechmann <sup>1)</sup> die Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, als eine charakteristische Eigenschaft erkannt, und ähnlich scheint auch für  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren, die sich theoretisch von der Oxalsäure durch den Austausch eines Hydroxyls durch eine Alkyl- oder eine Arylgruppe ableiten, das Vermögen der Kohlenoxyd-Abspaltung typisch zu sein. Die Camphersäure aber läßt sich in ihrer Konstitution mit den Oxysäuren oder Ketonsäuren nicht vergleichen. Womit bei ihr die Fähigkeit, Kohlenoxyd glatt und leicht abzuspalten, zusammenhängt, blieb lange Zeit rätselhaft, und diese merkwürdige Reaktion geriet deshalb ziemlich in Vergessenheit. Erst 60 Jahre nach ihrer Auffindung wurden neue Beobachtungen angestellt, die einiges Licht auf die Kohlenoxyd-Entwicklung aus der Camphersäure werfen.

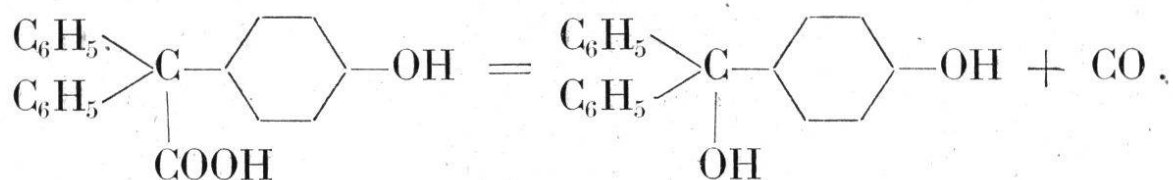
Bistrzycki und Nowakowski <sup>2)</sup> hatten nämlich durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen unter Zuhilfenahme von Zinntetrachlorid p-Oxytriphenylessigsäure erhalten :

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2542 [1884]; vergl. Ann. d. Chem. **261**, 153 [1891].

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3064 [1901].



Bei dem genaueren Studium derselben bemerkten sie, daß beim Lösen der Säure in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur Kohlenoxyd entwickelt würde und zwar, wie später festgestellt <sup>1)</sup> wurde, in äquimolekularer Menge. Wurde die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so fiel p-Oxytriphenylcarbinol <sup>2)</sup> aus :



Natürlicherweise erhob sich die Frage, ob dieser merkwürdige Zerfall der p-Oxytriphenylelessigsäure auf irgend eine konstitutive Eigentümlichkeit der Säure zurückgeführt werden könnte und eventuell auf welche. Verschiedene Möglichkeiten wurden in Betracht gezogen, insbesondere die, daß die Reaktion eine Folge davon sein könnte, daß in der Säure drei Phenylgruppen an dasjenige Kohlenstoffatom gebunden sind, welches die Carboxylgruppe trägt. Man konnte meinen, daß die *Raumerfüllung* dieser drei großen Gruppen auf das Verhalten der Carboxylgruppe einen gewissen Einfluß ausübe. Eine solche Annahme hatte schon Petrenko-Kritschenko <sup>3)</sup> gemacht, um die schwere Esterifizierbarkeit der Triphenylelessigsäure (durch Methylalkohol und Salzsäuregas) zu erklären. Allein auch eine andere Annahme

<sup>1)</sup> Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, ebenda 39, 63, Anm. 3 [1906].

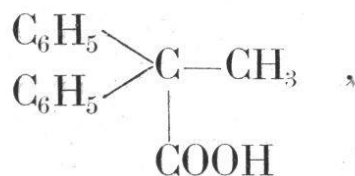
<sup>2)</sup> Bistrzycki u. Herbst, ebenda 34, 3073 [1901].

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 28, 3206 [1895].

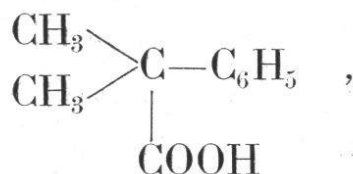
wurde von vornherein erwogen, nämlich der Umstand, daß die p-Oxytriphenylessigsäure *tertiär* sei. Im Sinne der letzteren Vermutung spielte die Raumerfüllung der drei Benzolkerne keine Rolle, sondern nur die Tatsache, daß in der in Rede stehenden Säure *das* Kohlenstoffatom, an welchem die Carboxylgruppe haftet, an drei weitere *Kohlenstoffatome* gebunden ist.

Die Entscheidung zwischen den verschiedenen Anschauungsweisen konnte nur ein systematisches Studium der Reaktion herbeiführen, das denn auch alsbald aufgenommen wurde. Zunächst wurde gezeigt, daß die Anwesenheit der Hydroxylgruppe in der Oxytriphenylessigsäure ohne Belang sei; denn auch die p-methylierte <sup>1)</sup> oder die p-carboxylierte <sup>2)</sup> Triphenylessigsäure sowie die letztere selbst <sup>3)</sup> zeigen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die gleiche Reaktion.

Um weiter zu prüfen, ob die Raumerfüllung oder etwa der negative Charakter der drei Phenylgruppen in der Triphenylessigsäure eine Rolle spiele, wurde jetzt das Studium derjenigen Säuren in Angriff genommen, bei denen eine, zwei oder alle drei Phenyle durch Methylgruppen ersetzt sind, d. h. es wurde die Methyldiphenylessigsäure,



(bezw. die noch leichter zugängliche Methyldi-p-tolylessigsäure), ferner die Dimethylphenylessigsäure,



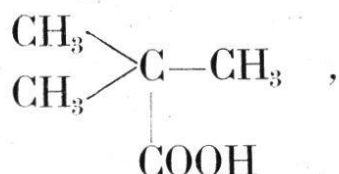
<sup>1)</sup> Bistrzycki u. Schick, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 656 [1904].

<sup>2)</sup> Bistrzycki u. Gyr, ebenda, 662.

<sup>3)</sup> Bistrzycki u. Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 839 (Anm. 2) u. 1822 (letzte Berichtigung) [1905].



und endlich die Trimethylelessigsäure,

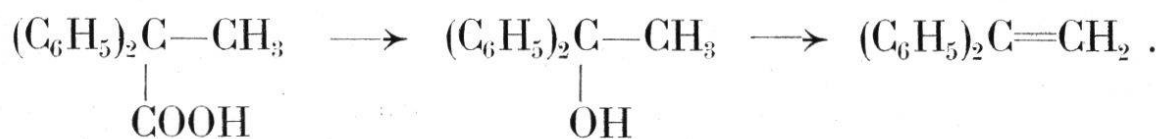


auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure eingehend untersucht, nicht nur darauf, ob dabei Kohlenoxyd entwickelt wird oder nicht, sondern auch auf die *Produkte* der Reaktion.

Das Studium der Methyldiarylessigsäuren haben Bistrzycki und Reintke<sup>1)</sup> durchgeführt, während das der Dimethylaryl- und der Trimethylelessigsäure den Gegenstand der vorliegenden Arbeit (Kapitel III und IV) bildet. Außerdem beschäftigt sich letztere (und zwar im Kapitel II) mit der Untersuchung von Säuren, in denen zwei Arylgruppen direkt an das Kohlenstoffatom gebunden sind, an welchem die Carboxylgruppe haftet, während eine dritte Aryl-Gruppe nicht direkt, sondern durch Vermittlung einer Methylengruppe mit diesem Kohlenstoffatom in Bindung steht.

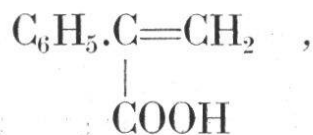
Ehe die Resultate dieser Arbeit dargelegt werden, sollen die Ergebnisse der parallelen Arbeit von Bistrzycki und Reintke kurz angegeben werden, soweit sie zum Vergleich für die vorliegende Abhandlung in Betracht kommen.

Bistrzycki und Reintke haben gezeigt, daß die von ihnen untersuchten Methyldiarylessigsäuren beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ Kohlenoxyd abspalten, leichter noch als die Triphenylelessigsäure. Während nun aus letzterer dabei Triphenylcarbinol entsteht, ergeben die Methyldiarylessigsäuren unsymmetrische Diaryläthylene, offenbar in Folge einer inneren Anhydrisierung der primär gebildeten Carbinole, z. B. entsprechend dem Schema :



<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 38, 839 [1905].

Bei Gelegenheit stellten Bistrzycki und Reintke ferner fest, wie sich Säuren vom Typus der Atropasäure,



beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure verhalten. Es zeigte sich, daß zwar auch diese Säuren Kohlenoxyd abspalten, jedoch erst bei viel höherer Temperatur und keineswegs quantitativ.

Vergleiche unserer Resultate mit den bei der Camphersäure erhaltenen Ergebnissen werden im Laufe der Arbeit und im Anhang angestellt werden.

---