

Die Ausgangsmaterialien

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.

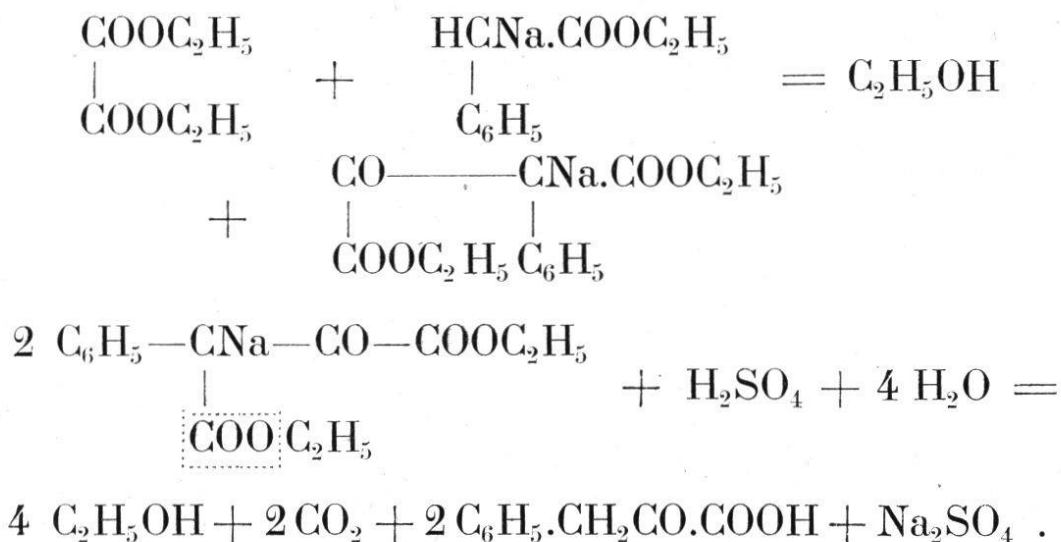
EXPERIMENTELLER TEIL.

I. KAPITEL.

Die Ausgangsmaterialien.

1. Phenylbrenztraubensäure,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, wurde zuerst nach der Methode von W. Wislicenus¹⁾ dargestellt, d. h. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung von Oxal-ester und Phenylessigester und Zersetzung des entstandenen Phenyloxal-essigesters mit 10%iger Schwefelsäure:

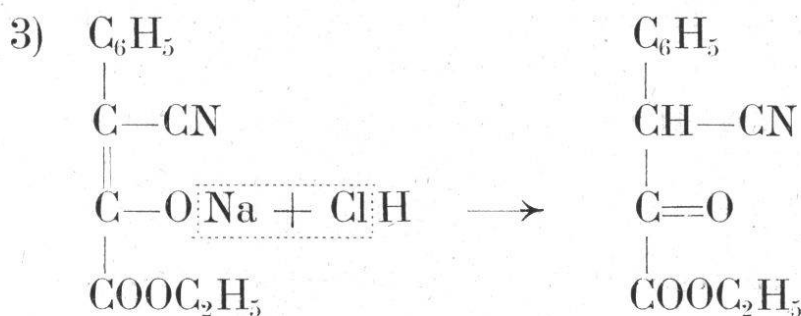
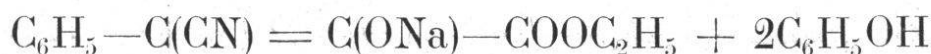
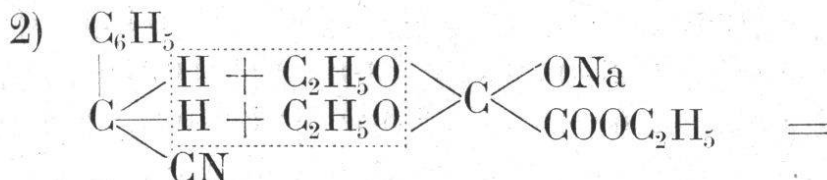
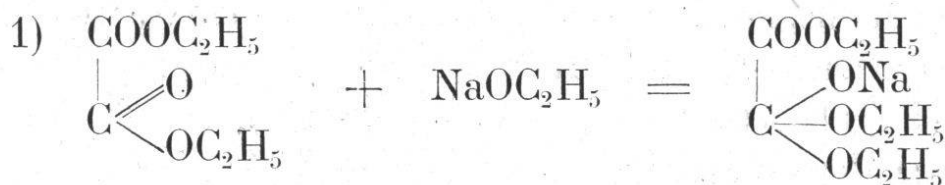


Da aber die Ausbeute keine befriedigende war, wurde diese Methode verlassen und durch die von Erlenmeyer jun.²⁾ ersetzt. Sie geht aus vom Oxalester und Benzylcy-

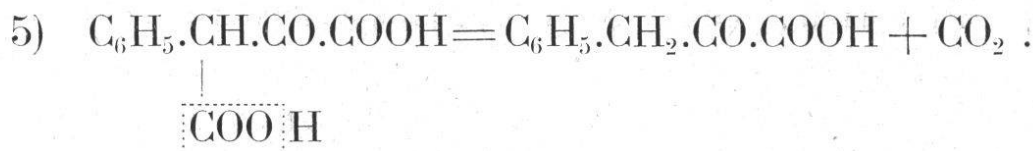
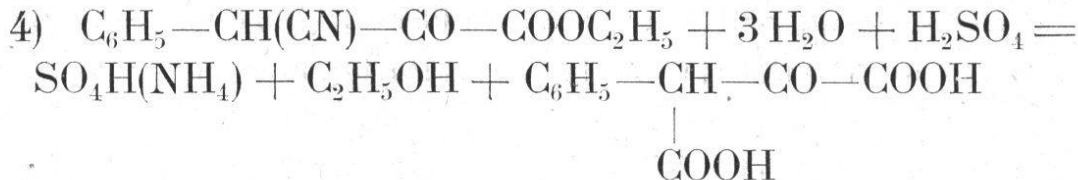
¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 591 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. **271**, 173 [1892].

nid und vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichungen:



(Phenylcyanbrenztraubensäureester.)



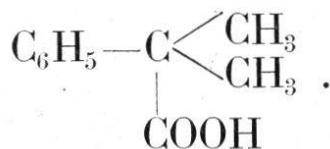
Bei den oft wiederholten Darstellungen der Phenylbrenztraubensäure hat sich schließlich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen: In eine Lösung von 9,2 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol werden 58,5 g Oxalester und 47 g Benzylcyanid eingetragen. Dabei färbt sich die Mischung gelbrot und erwärmt sich. Eine Abkühlung ist nicht erforderlich. Das nach zweistündigem Stehen dickflüssig gewordene Reaktionsgemisch wurde so lange mit Wasser versetzt, bis der sich zuerst fest ausscheidende Körper (das Natriumsalz) wieder gelöst war. Dann wurde verdünnte Salzsäure hinzugefügt und der dadurch ausgefällte Phenylcyanbrenztrauben-

säureester abgesaugt, mit wenig Alkohol ausgewaschen und aus gewöhnlichem Alkohol einmal krystallisiert. Die Ausbeute an rohem Ester beträgt 70 g, an reinem Produkt 60 g, während Erl en m e y e r nur ungefähr 47 g erhielt.

Zur Verseifung werden je 16 g des Nitrilesters mit einer noch warmen Mischung von 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 736 ccm Wasser am Rückflußkühler rasch zum Sieden erhitzt. Sobald der Ester vollständig gelöst ist, was gewöhnlich nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden der Fall war, läßt man die Lösung erkalten, wobei, wenn der Nitrilester ganz rein war, die entsprechende Säure in glänzend weißen Blättchen auskrystallisiert und zwar in einer Ausbeute von 95 % der theoretisch möglichen ¹⁾. War hingegen der angewendete Nitrilester stark gelb gefärbt, oder ließ man zu lange kochen, so krystallisiert die Phenylbrenztraubensäure unter geringer Verharzung aus. Um in diesem Falle die Verunreinigungen sowie eventuell noch unveränderten Nitrilester zu entfernen, wurde das filtrierte und gut mit Wasser gewaschene Produkt in mäßig konzentrierter Sodalösung gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert.

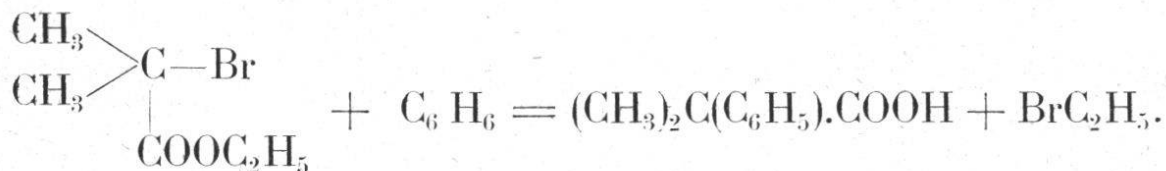
Der noch unveränderte Nitrilester scheidet sich sofort aus, während die Phenylbrenztraubensäure noch einige Zeit lang in Lösung bleibt. Man filtriert sogleich möglichst schnell. Aus dem Filtrat scheidet sich bei weiterem Zusatz von Salzsäure die Phenylbrenztraubensäure allmählich in prachtvollen, glänzenden Blättchen aus. Gewöhnlich wurde sie noch entweder aus Chloroform oder aus Aceton unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Aus letzterem Gemisch krystallisiert sie, falls die Lösung nicht zu konzentriert ist, in Nadeln vom Schmelzpunkt 155°—156°.

2. Phenyl dimethyl essigsäure,



¹⁾ Die zurückbleibende schwefelsaure Mutterlauge kann zur Verseifung neuer Mengen des Nitrilesters gebraucht werden.

Die Phenyltrimethylacetsäure wurde ganz nach den Angaben von O. Wallach und Nic. Kestner¹⁾ erhalten durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf ein Gemenge von Benzol und α -Bromisobuttersäure-Äthylester:



Ihr Schmelzpunkt lag bei 80—81° (kurz vorher Erweichen), ein wenig höher, als ihn die genannten Autoren angegeben hatten (77—78°).

Das Aluminiumbromid wurde durch Überleiten von trockenem Bromwasserstoffgas über erhitzte Aluminiumspäne dargestellt. Der notwendige, *stetige*, ziemlich starke Bromwasserstoffstrom wurde auf die folgende Weise erhalten: In einen mit Kugelhühler, Hahntrichter und Sicherheitsrohr versehenen Literkolben bringt man 100 g trockenes Benzol und einige Eisenspäne und läßt dann mittelst des Hahntrichters 135 ccm Brom hinzutropfen. Bis die Hälfte des Broms zugegeben ist (Monobrombenzol), kühlt man den Kolben mit Wasser ab. Nachher ist die Entwicklung so regelmäßig, daß man nicht mehr abzukühlen braucht. Das aus dem Kühler entweichende Gas wird in drei Waschflaschen mit flüssigem Paraffin gewaschen, um es von mitgerissenen Bromdämpfen zu befreien, und darauf direkt auf das Aluminium geleitet.

3. Die *Trimethylacetsäure*, sowie die *Benzilsäure* und die übrigen zu den Kondensationen angewandten Substanzen wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

¹⁾ Nachrichten von d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. 1899. Heft 2.