

Anhang

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.

schen Tafeln, die, im Kapillarrohr rasch erhitzt, bei 156° schmelzen, unmittelbar darauf wieder fest werden und, einige Grade höher erhitzt, sich zu zersetzen beginnen. Sie werden als in kaltem Wasser oder siedendem Alkohol mäßig löslich beschrieben. Die Identität beider Salze ist also ausgeschlossen.

ANHANG.

Außer der S. 59 erwähnten Äthylensulfosäure ist nur noch *eine* ungesättigte Sulfosäure bequem darstellbar, nämlich die Sulfocamphylsäure, die wie S. 6 ff geschildert, gleichfalls durch eine Kohlenoxydabspaltung entsteht. Es erschien erwünscht, ihr Verhalten gegenüber verseifenden Mitteln und gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung mit dem des oben besprochenen phenylpropylensulfosauren Baryums zu vergleichen. Daher wurde die Sulfocamphylsäure nach den durch W. Koenigs¹⁾ modifizierten Vorschriften von Walter, Kachler und W. H. Perkin jun. dargestellt und etwas näher untersucht.

a) *Kochen der Sulfocamphylsäure mit verdünnter Salzsäure.*

0,5 g Sulfocamphylsäure wurden mit 10 ccm 10 %iger Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, alsdann mit 10 ccm Wasser versetzt und noch 4 Stunden weiter gekocht. Danach wurde die Lösung mit heißer, verdünnter Baryumchloridlösung versetzt. Sie blieb aber vollständig klar, ein Beweis, daß keine Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden, d. h. keine Verseifung eingetreten war.

Eine teilweise Abspaltung von Schwefelsäure tritt dagegen ein beim

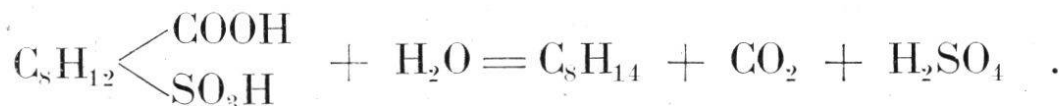
b) *Überhitzen der Sulfocamphylsäure mit Wasserdampf auf 170°-190°.*

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 26, 812 [1893].

2,1235 g Sulfocamphylsäure wurden 2—3 Stunden lang der Einwirkung eines Wasserdampfstromes ausgesetzt, der in einem Überhitzer ¹⁾ auf 170°—190° gebracht wurde. Unter diesen Umständen destillierte mit dem Wasserdampf ein Produkt über, indem sich auch *Schwefeldioxyd* entwickelte. Die aus dem Destillat ausgeschiedenen, schwach gelblich gefärbten Krystalle stimmten im Schmelzpunkt (135°) und in der Krystallform mit der Isolauronolsäure überein, die Koenigs und Hoerlin ²⁾ aus der Sulfocamphylsäure unter den gleichen Bedingungen erhalten hatten.

Der Kolbeninhalt, der stark verkohlt war, wurde mit heißem Wasser digeriert und filtriert. Dieses Filtrat samt dem filtrierten Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid gefällt. Dabei wurden 0,1 g Baryumsulfat erhalten, statt 1,715 g, die bei quantitativer Abspaltung der Sulfogruppe zu erwarten wären. Es sei darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der Sulfogruppen durch die Bildung von Schwefeldioxyd verloren gegangen war.

Im Anschluß hieran möge eine Beobachtung von Koenigs und Carl Meyer ³⁾ hervorgehoben werden: Sie erhitzten Sulfocamphylsäure mit einer 25 % igen wässerigen Phosphorsäure im Einschmelzrohr auf 170°—180° unter Zusatz von etwas mehr Baryt, als zur Bindung der freiwerdenden Schwefelsäure erforderlich war, und erhielten dabei einen ungesättigten Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 50 % der Theorie:



Wurde dagegen die Spaltung im offenen Gefäße vorgenommen, so erfolgte sie « nur sehr wenig glatt ». Auch dieses Beispiel zeigt, daß der Verlauf der Abspaltung der

¹⁾ Vergl. Gattermann, Praxis des organ. Chemikers. VI. Aufl. (1904), S. 38.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 26, 813 [1893].

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 27, 3469/70 [1894].

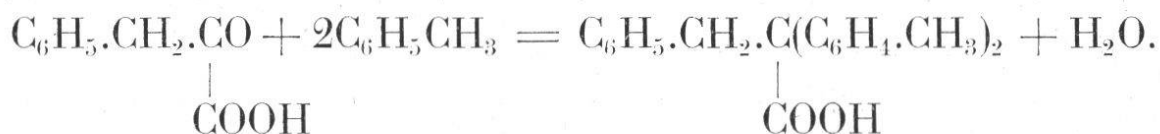
Sulfogruppe in hohem Maße von den gewählten Bedingungen abhängt.

c) *Verhalten der Sulfocamphylsäure gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung.*

Wird die Säure in verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst und in der Kälte mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so tritt sofortige Reduktion der letzteren ein. Die Sulfogruppe verzögert hier also die *Baeyer'sche* Reaktion nicht. Ein allgemeiner Schluß auf das Verhalten ungesättigter Sulfosäuren läßt sich hieraus aber nicht ziehen. Es könnte z. B. die Lage der doppelten Bindung von maßgebendem Einfluß sein, und diese Lage im Molekül der Sulfocamphylsäure ist noch fraglich. (Vgl. S. 9-8). Überdies ist letztere keine einfache Sulfosäure, sondern eine *Sulfocarbonsäure*, und man kann nicht genau sagen, wie weit ihr Verhalten durch die Sulfogruppe und wie weit es durch die Carboxylgruppe bedingt wird.

ZUSAMMENFASSUNG.

I. Ähnlich der Brenztraubensäure läßt sich auch die Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren, wenn auch minder leicht als erstere Säure:



Die Kondensation wurde mittels kalter konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt mit Toluol, o-Xylol und Äthylbenzol, während sie mit Benzol, m- und p-Xylol nicht zum Ziele führte.

II. Die aus den ersteren drei Kohlenwasserstoffen erhaltenen tertiären Säuren spalten, gleich den bisher untersuchten anderen tertiären Säuren, beim Lösen in konzentrier-