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

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 3 (1907-1913)

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

Artikel: Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure

Autor: Bistrzycki, A. / Mauron, L.

Kapitel: Anhang

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-306816

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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. Koenigs [1]) 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:

$$C_8H_{12}\begin{cases}COOH\\SO_3H\end{cases} + H_2O = C_8H_{14} + CO_2 + H_2SO_4 \quad .$$

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 Sulfo*carbon*säure, 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:

$$C_6H_5.CH_2.\underset{\underset{COOH}{|}}{CO} + 2C_6H_5CH_3 = C_6H_5.CH_2.\underset{\underset{COOH}{|}}{C}(C_6H_4.CH_3)_2 + H_2O.$$

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-