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: Zusammenfassung

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: 08.07.2025

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

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:

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

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-

ter Schwefelsäure von Zimmertemperatur Kohlenoxyd ab, jedoch nicht quantitativ wie die Triphenylessigsäure. Sie enthalten gleich der Triphenylessigsäure drei Arylgruppen, unterscheiden sich von letzterer aber dadurch, daß an dasjenige Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppe trägt, nur zwei Aryle direkt gebunden sind, das dritte Aryl dagegen nur indirekt, nämlich durch Vermittlung einer Methylengruppe an ihm haftet.

Dieser konstitutive Unterschied bedingt anscheinend, daß die obigen drei tertiären Säuren etwas leichter sulfonierbar und danach der Kohlenoxydabspaltung nicht vollständig zugänglich sind.

III. Die Phenyldimethylessigsäure unterliegt der genannten Kohlenoxydabspaltung ebenso vollständig wie die Triphenylessigsäure. Dabei entsteht eine Phenylpropylensulfosäure, die in Form ihres Baryum- und Kaliumsalzes isoliert wurde. Es kommt ihr wahrscheinlich die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)=CH_2\\SO_3H\end{cases}$$ zu.

IV. Ebenso verliert die Trimethylessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd nahezu quantitativ, wieder unter Bildung einer Sulfosäure, die als Isobutylendisulfosäure zu bezeichnen ist. Ihr Baryumsalz krystallisiert mit wechselnden Mengen Krystallwasser. Das Bleisalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser; ihr Kaliumsalz wie auch das Ammoniumsalz sind wasserfrei.

Die Bildung einer Disulfosäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei nur 105—115° dürfte unter den bisher bekannten Sulfonierungen in der Fettreihe die am leichtesten vor sich gehende sein.

Die unter III. oder IV. genannten Beobachtungen beweisen, daß die bei der p-Oxytriphenylessigsäure entdeckte und auch bei anderen Triphenylessigsäuren festgestellte auffallend leichte Kohlenoxydabspaltung nicht etwa abhängt von der negativen Natur der drei Phenylreste oder von der

Raumerfüllung (im Sinne Victor Meyer's) derselben, sondern daß sie zurückzuführen ist auf den tertiären Charakter der Säuren.

V. Anhangsweise wurden einige Beobachtungen über die Hydrolyse der Sulfocamphylsäure und deren Verhalten gegen Kaliumpermanganat gemacht.