

Kondensationen von Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Abspaltung von Kohlenoxyd aus den entstehenden tertiären Säuren

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

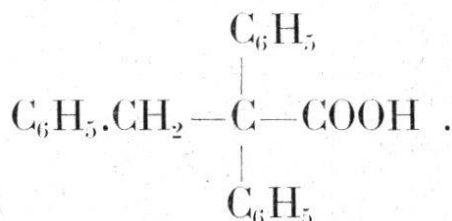
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

II. KAPITEL.

Kondensationen von Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Abspaltung von Kohlenoxyd aus den entstehenden tertiären Säuren.

1. Mit Toluol.

Wie in der Einleitung (S. 11) ausgeführt wurde, spaltet die Triphenylelessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd ab. Die im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten festzustellen, ob und in welchem Maße die gleiche Reaktion auch bei solchen triarylierten Säuren eintritt, bei denen nur zwei von den drei Arylgruppen an das gleiche Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe gebunden sind, während das dritte Arylradikal an einem anderen Kohlenstoffatom haftet. Die einfachste derartige Säure wäre die Benzyldiphenylelessigsäure,

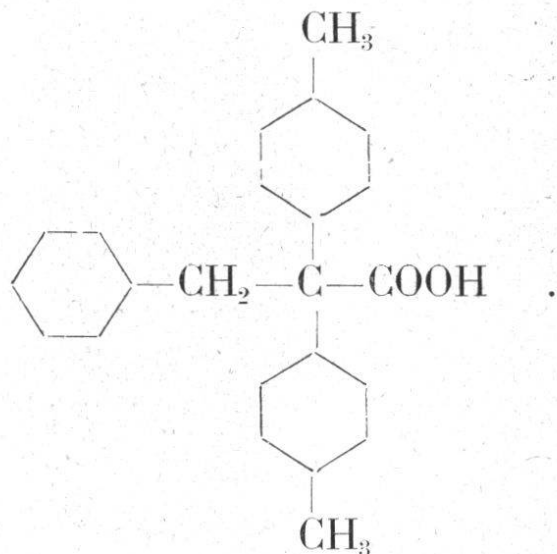


Allein diese Säure ist äußerst schwer zugänglich, und auch spezielle Versuche, sie herzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg (vgl. S. 26).

So wurde an ihrer Stelle die entsprechende Benzyldi-p-tolylessigsäure dargestellt und untersucht. Sie erwies sich als leicht zugänglich.

Benzyldi-(p-tolyl)-essigsäure

[β -Phenyl- α - α -di-(p-tolyl)-propionsäure],



5 g fein gepulverte Phenylbrenztraubensäure (1 Mol.) wurden mit 45 ccm konzentrierter Schwefelsäure ¹⁾, die auf — 10° abgekühlt war, verrührt und zwar mittels eines Rührers, der durch eine Turbine angetrieben wurde. Dann wurden allmählich unter stetem, intensivem Rühren 10 g reines Toluol (etwas mehr als zwei Mol.) hinzugegeben, indem die Temperatur der Mischung nicht über — 3° steigen gelassen wurde. Nach Verlauf von etwa zwei Stunden wurde die breiig gewordene, dunkelgelbe Masse in dünnem Strahle in etwa $\frac{3}{4}$ Liter Eiswasser eingetragen, wobei sich ein weißer, pulveriger Niederschlag (8 g) abschied. Er wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus gewöhnlichem, 92 %igem, heißem Alkohol umkrystallisiert. Er schied sich daraus in Form von feinen, glänzenden, farblosen Nadelchen ab vom Schmelzpunkt 176°. Bei langem Stehen einer nicht zu konzentrierten, absolut-alkoholischen Lösung krystallisiert die Verbindung in farblosen, ziemlich großen, schiefen Prismen, die meist zu dichten Aggregaten vereinigt sind. Sie lösen sich schon in der Kälte leicht in Benzol oder Äther, ziemlich schwer dagegen in siedendem Ligroin, aus welchem sie beim Erkalten auskrystallisieren.

¹⁾ Hier und später wurde stets eine reine Schwefelsäure von etwa 95 % angewandt.

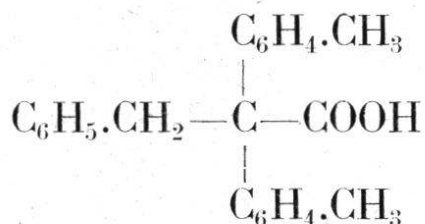
Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet:

I. 0,1410 g Substanz gaben
0,4296 g Kohlendioxyd und
0,0888 g Wasser.

II. 0,1570 g Substanz gaben
0,4811 g Kohlendioxyd und
0,0955 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$:
I.	II.	
C 83,10 %	83,57 %	83,63 %
H 6,99 %	6,75 %	6,66 %

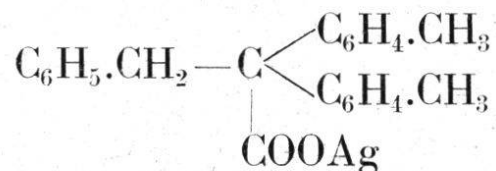
In Analogie zu dem Kondensationsprodukt aus Brenztraubensäure und Toluol ¹⁾ kommt der vorliegenden Verbindung die Konstitutionsformel



zu, die mit den gefundenen Analysenzahlen im Einklang steht.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Eingriff des Phenylbrenztraubensäurerestes in die Parastellung gegenüber der Methylgruppe des Toluols erfolgt ist, wie es für die analoge Reaktion der Brenztraubensäure besonders bewiesen worden ist ²⁾.

Benzyldi-p-tolylessigsäures Silber,



Zur Charakterisierung des obigen Kondensationsproduktes

¹⁾ C. Böttiger, Ber. d. D. chem. Ges. 14, 1596 [1881], u. Aug. Hais, ebenda 15, 1474 [1882].

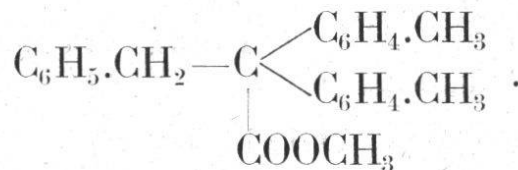
²⁾ Vergl. Reintke, Inaugural-Dissert., Freiburg, Schweiz, 1906, Seite 25—26.

als Säure wurde das Silbersalz nach der üblichen Methode dargestellt. 0,5 g fein pulverisierte Säure wurden in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Ammoniakwasser versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Lösung der Säure und Verjagung des überschüssigen Ammoniaks erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde dann mit einer Lösung von 0,5 g Silbernitrat versetzt. Der ausfallende weiße, käsige Niederschlag erwies sich als ziemlich lichtbeständig, wurde aber doch im dunkelbraunen Vakuumexsiccator zur Analyse getrocknet. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst er sich etwas in kochendem Wasser.

0,2290 g Substanz gaben
0,0560 g Silber.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2Ag$:
Ag	24,45 %	24,76 %

Benzyldi-p-tolylessigsäuremethylester,



Zum Zwecke der weiteren Charakterisierung der obigen Säure wurde ihr Methylester dargestellt.

2 g der Säure (1 Mol.) werden mit 0,9 g Methyljodid (1 Mol.) und 0,4 g Ätzkali (1 Mol.¹⁾ unter Zusatz von 10 g (12,3 ccm) Methylalkohol im Einschmelzrohr drei Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich neben Jodkalium ein Öl ausgeschieden, das nach dem Öffnen des Rohres langsam krystallisierte und zwar in feinen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Prismen. Der in der abfiltrierten alkoholischen Lösung bleibende Anteil des Esters ließ sich durch direkten Zusatz von Wasser nicht gut ausfällen, wurde dagegen krystallinisch erhalten,

¹⁾ Hierbei ist der Wassergehalt des festen Kaliumhydroxyds zu 15 % angenommen.

wenn man das Filtrat zunächst mit dem gleichen Volum Methylalkohol verdünnte und dann gewöhnliche Salzsäure (Spez. Gew. 1,12) hinzusetzte. Beide Teile des Esters wurden mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Die so erhaltenen glänzenden, farblosen, sechsseitigen Prismen schmolzen bei 117°. Die Ausbeute an rohem Ester betrug 1,8 g. Er löst sich in siedendem Methylalkohol beim Erhitzen ziemlich leicht.

Zur Analyse bei 80° getrocknet, ergaben

0,1522 g Substanz
0,4675 g Kohlendioxyd und
0,0964 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2$:
C	83,77 %	83,72 %
H	7,03 %	6,97 %

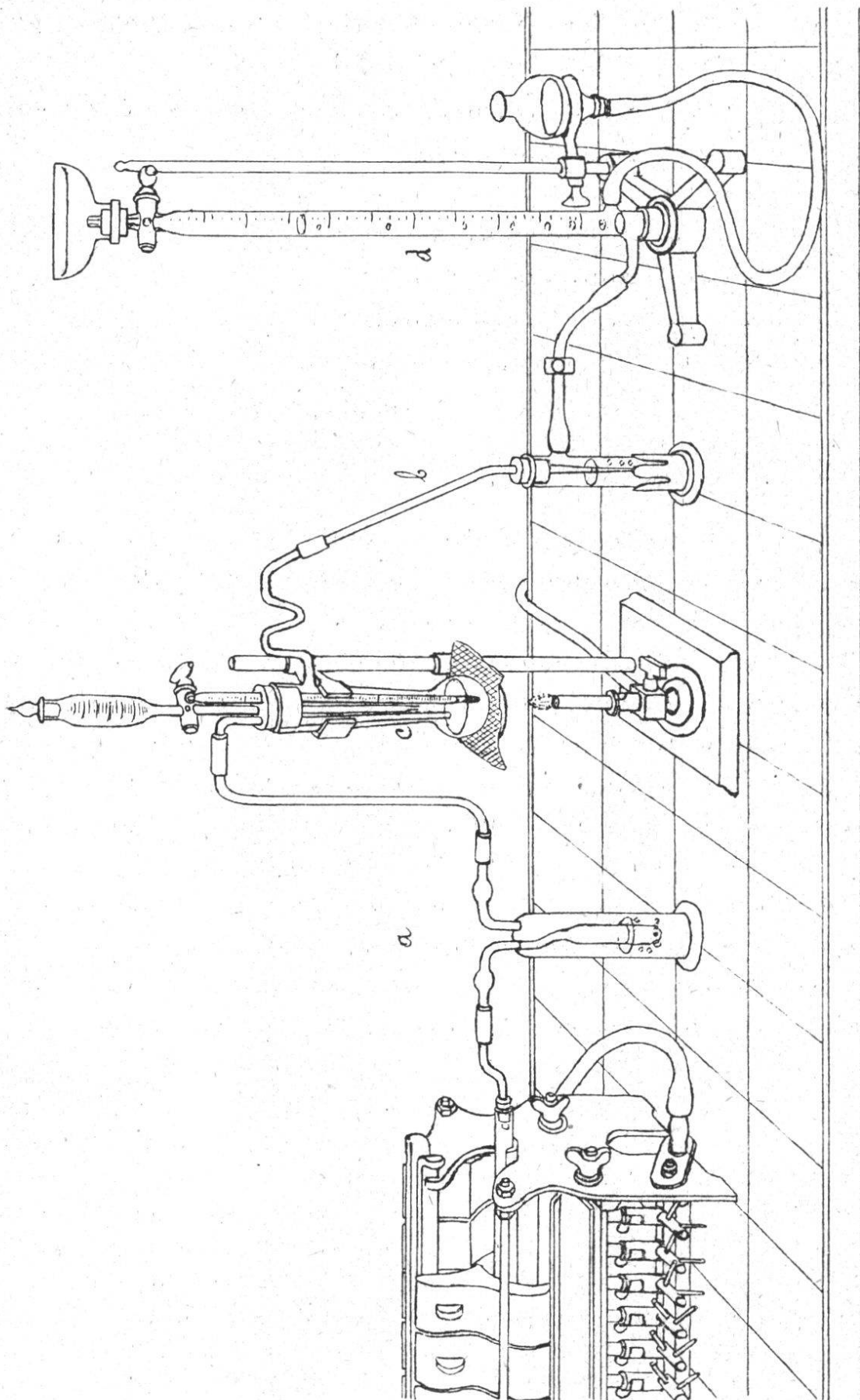
Kohlenoxyd-Abspaltung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löst sich die in Rede stehende tertiäre Säure allmählich, indem sie sich dabei orangegelb färbt. Alsbald tritt eine geringe Kohlenoxyd-Entwicklung ein. Reichlich wird dieselbe, wenn man die Flüssigkeit auf 30° erhitzt. Bei etwa 50° färbt sich die vorher hellgelbe Lösung rotbraun.

Die quantitative Kohlenoxyd-Abspaltung wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Art vorgenommen ¹⁾, d. h. in dem nebenstehend skizzierten Apparat. Die Waschflasche a enthält konzentrierte Schwefelsäure ; der Cylinder b kaltgesättigte Natriumbicarbonatlösung. C ist der Zersetzungskolben, d ein mit analytischer Kalilauge beschicktes Azotometer von Schiff.

Es wurde im ersten Versuche bis auf 100° erhitzt. In der vorgelegten Natriumbicarbonatlösung wurde kein Schwefeldioxyd gefunden.

¹⁾ Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 53—54 [1906].



Im zweiten Versuche erhitzte man die Schwefelsäure bis auf 170°. In der Natriumbicarbonatlösung fanden sich dann 0,1440 g = 50,3 ccm Schwefeldioxyd ¹⁾.

I. 0,2228 g Substanz (über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet) gaben

10,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 711 mm Druck.

II. 0,1950 g Substanz lieferten

9,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 705 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet ²⁾ für C ₂₃ H ₂₂ O ₂ — CO :
	I.	II.	
CO	5,30 %	5,40 %	8,48 %

Die Entwicklung von Kohlenoxyd erfolgte zum größten Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ein kleiner Rest wurde jedoch erst beim Erwärmen erhalten. Da es möglich schien, daß bei diesem Erwärmen eine Sulfonierung der Substanz eingetreten wäre, welche die unvollständige Abspaltung von Kohlenoxyd veranlaßt haben könnte, so wurde versucht, die Abspaltung bei niedrigerer Temperatur zu Ende zu führen durch Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure.

Im Versuch III wurde die Substanz mit 30 ccm einer Schwefelsäure übergossen, die aus 20 ccm konzentrierter Säure und 30 ccm rauchender Schwefelsäure von etwa 7 % Anhydridgehalt hergestellt worden war. Nach Beendigung der starken Kohlenoxydentwicklung in der Kälte wurde die

¹⁾ Die Bestimmung erfolgte nach den Angaben von W. Autenrieth, Quantitative chemische Analyse, Freiburg i. B. (1899), Seite 155. Dieses Verfahren ist nach Ruff u. Jerock, (Ber. d. D. chem. Ges. 38, 409 [1905]) nicht einwandfrei, dürfte aber für den vorliegenden Zweck genügen, da es hier nicht darauf ankam, die Menge des entstandenen Schwefeldioxyds mit vollster Genauigkeit festzustellen, sondern nur zu ermitteln, ob viel oder wenig des Gases gebildet worden war.

²⁾ Nach der Tabelle für volumetrische Stickstoffbestimmungen von Wolff u. Baumann (Berlin, 1886, Springer). Die Litergewichte von Stickstoff und Kohlenoxyd können für diesen Zweck als gleich betrachtet werden.

entstandene klare Lösung schließlich auch hier auf 150° erhitzt, wobei sie sich tief bräunte. Ein wesentlicher Unterschied in der Menge des erhaltenen Kohlenoxyds war nicht zu konstatieren. Auch hier entwichen die letzten Reste des Gases (0,8 ccm) erst beim Erhitzen.

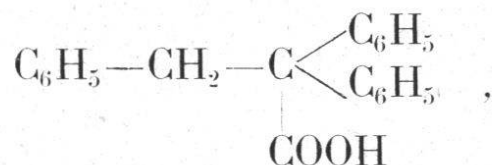
III. 0,1180 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 6,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei 17,5° und 715 mm Barometerstand.

	Gefunden :	Berechnet für C ₂₃ H ₂₂ O ₂ —CO :
CO	5,55 %	8,48 %

Es ergibt sich somit die bemerkenswerte Tatsache, daß die vorliegende tertiäre Säure Kohlenoxyd zwar reichlich, aber doch nicht quantitativ abspaltet. Die zurückbleibende Lösung liefert beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag, auch dann nicht, wenn die Reaktion nur in der Kälte beendet worden ist. Das deutet auf eine Sulfonierung des hinterbliebenen Reaktionsproduktes, die wahrscheinlich die Unvollständigkeit der Kohlenoxyd-Abspaltung bewirkt.

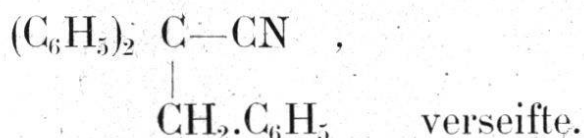
2. Mit Benzol.

Wenn die Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit Benzol ebenso verlief wie mit Toluol, so war die Entstehung von Benzoldiphenylacetsäure,



zu erwarten. Dieselbe dürfte ein gewisses Interesse beanspruchen, weil Neure ¹⁾ im Laboratorium Victor Meyers sehr viel Mühe darauf verwendet hat, sie zu gewinnen, ohne mehr davon zu erhalten, als eben hinreichend war, um den Schmelzpunkt zu nehmen. Neure hatte die Säure dargestellt, indem er das durch Benzylierung von Diphenylacetonitril erhaltene Benzoldiphenylacetonitril,

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 147 [1889].



Zur Verifizierung der Neure'schen Angaben wurde versucht, die Säure aus der Phenylbrenztraubensäure darzustellen; allein es zeigte sich, daß die Kondensation der letzteren mit Benzol außerordentlich viel schwerer vor sich ging als mit Toluol. Das ist um so bemerkenswerter, als ein so großer Unterschied bei der *Brenztraubensäure* nicht besteht, indem letztere sich mit Benzol fast ebenso leicht wie mit Toluol vereinigt.

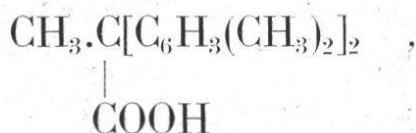
Die Ausführung der Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit Benzol war fast die gleiche wie die oben beschriebene mit Toluol (S. 19). Es trat auch eine Reaktion ein. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser schied sich ein gelb gefärbtes, flockiges Produkt von saurer Natur aus in einer Ausbeute von nur etwa 1 g aus 2 g Phenylbrenztraubensäure. Leider war es nicht einheitlich und konnte nicht in einfache Bestandteile zerlegt werden, weder durch Krystallisation, noch durch chemische Mittel. Ein einziges Mal gelang es, daraus eine minimale Menge einer Säure zu isolieren, die den von Neure angegebenen Schmelzpunkt der Benzyldiphenylelessigsäure (162°) besaß. Zur Analyse genügte aber die erhaltene Substanzmenge nicht.

Deshalb wurde noch versucht, auf einem etwas anderen Wege zu der gewünschten Säure zu gelangen. Die Phenylbrenztraubensäure wurde nämlich zunächst mit Phosphorpentachlorid erhitzt in der Hoffnung, sie dadurch in das Chlorid einer Säure von der Formel

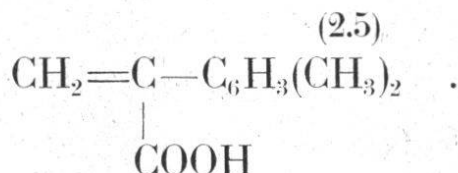


überzuführen. Diese sollte dann unter Vermittlung von Aluminiumchlorid mit Benzol kondensiert werden. Die Reaktion des Pentachlorids ergab zwar schliesslich eine in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 121-122°. Allein sie war chlorfrei und phosphorhaltig und konnte wegen ihrer verhältnismäßig großen Zersetzlichkeit noch nicht näher untersucht werden.

Nach diesem Mißerfolg schien es doch geboten, die Phenylbrenztraubensäure auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Kohlenwasserstoffen noch etwas weiter zu untersuchen. Bezüglich der Brenztraubensäure hatten Bistrzycki und Reintke¹⁾ gezeigt, daß sie mit allen drei Xylole zur Reaktion gebracht werden kann, indem mit dem Ortho- und dem Metaisomeren die zu erwartenden Dixylylpropionsäuren,



entstehen, während mit dem p-Xylol eine 2.5-Dimethylatropasäure gebildet wird:

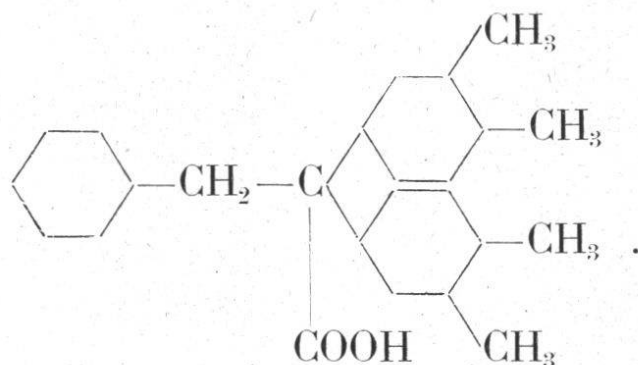


So wurden denn auch hier die drei Xylole in Arbeit genommen.

3. Mit o-Xylol:

Benzyldi-(o-xylyl-)essigsäure

[β-Phenyl-α-α-di-(o-xylyl-)propionsäure],



2 g fein pulverisierte Phenylbrenztraubensäure (1 Mol.) wurden allmählich in 20 ccm auf etwa—10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Aldann wurden unter andauerndem, intensivem Umrühren (Turbine)

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 38, 843 ff. [1905].

4 g o-Xylol (etwa 3 Mol., also ein Überschuß) nach und nach hinzugefügt und die Mischung, die sich alsbald orangegelb färbte, etwa ein und eine halbe Stunde lang durchgerührt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über -5° steigen durfte, da sich sonst Kohlenoxyd aus der gebildeten tertiären Säure abzuspalten begann. Die so erhaltene dunkelrot gefärbte, dicke Flüssigkeit wurde in dünnem Strahle in etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Eiswasser gegossen. Es schied sich ein flockiges, schwach gelb gefärbtes Produkt aus das, über Nacht sich selbst überlassen, krystallinisch wurde. Es wurde dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 4 g, war also beinahe gleich der theoretischen (4,36 g). Bei späteren, gewöhnlich mit größeren Mengen ausgeführten Versuchen war die Ausbeute verhältnismäßig minder gut.

Falls das Rohprodukt nur schwach gefärbt ist, kann es direkt umkrystallisiert werden. Sollte es dagegen stark braunrot gefärbt sein, so löse man es vorher in sehr verdünnter warmer Sodalösung, filtriere die Lösung und fälle das Produkt durch verdünnte Schwefelsäure wieder aus. Die Verbindung wurde gewöhnlich aus Ligroin umkrystallisiert, woraus sie sich in Form von glänzenden, scharfkantigen, vierseitigen Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 160° ausscheidet. Man kann sie auch aus Eisessig krystallisieren und erhält dabei mikroskopische, glänzende Prismen von demselben Schmelzpunkt; es bleibt aber ziemlich viel der Verbindung in der essigsauen Mutterlauge, und überdies scheint sich die auskrystallisierte Substanz in diesem Falle, wenn sie nicht sofort getrocknet wird, an der Luft ziemlich rasch zu verändern. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol, woraus er bei langsamer Verdunstung desselben in schönen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert.

Zur ersten Analyse wurde ein aus Ligroin, zur zweiten ein aus Eisessig krystallisiertes Produkt angewendet.

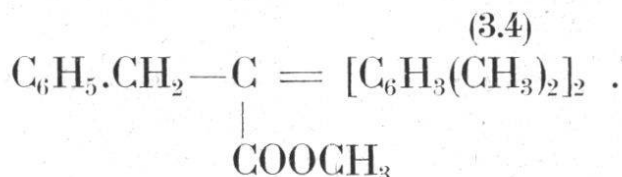
In beiden Fällen wurde die Substanz bei 80° getrocknet.

- I. 0,1578 g Substanz gaben
 0,4834 g Kohlendioxyd und
 0,1038 g Wasser.
- II. 0,1567 g Substanz lieferten
 0,4813 g Kohlendioxyd und
 0,1020 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für C ₂₅ H ₂₆ O ₂ :
I.	II.	
C 83,55 %	83,77 %	83,80 %
H 7,30 %	7,23 %	7,26 %

Die Entstehungsweise der Verbindung, ihre Zusammensetzung, Säurenatur und ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure (s. unten) charakterisieren sie als Benzyldi-o-xylylessigsäure.

Benzyldi-(o-xylyl-)essigsäuremethylester,



In einem Einschlußrohr wurden 1,5 g der Säure (1 Mol.) mit 0,6 g Methyljodid (1 Mol.), 7,5 g Methylalkohol und 0,27 g Ätzkali (1 Mol.), drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit dem ihm etwa gleichen Volum Methylalkohol und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt. (Vgl. S. 22). Es fiel ein Öl aus, das sehr rasch erstarrte. Es wurde auf einem Tonteller abgepreßt und alsdann mit verdünntem Ammoniakwasser in der Kälte behandelt, um etwa nicht esterifizierte Säure in Lösung zu bringen. Der abfiltrierte Ester wurde gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden nicht gut ausgebildete, mikroskopische Prismen erhalten, die oft zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt waren. In Ligroin ist der Ester viel leichter löslich als die Säure; in Benzol ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Methylalkohol, aus dem er auch umkrystallisiert werden kann. Er schmilzt bei 96°-97°.

Analyse des im Vakuum getrockneten Esters :

0,2168 g Substanz gaben
0,6718 g Kohlendioxyd und
0,1524 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_2$:
C	84,11 %	83,87 %
H	7,81 %	7,53 %

Kohlenoxydabspaltung.

Die vorliegende tertiäre Säure verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure ähnlich wie die analoge Benzylditolyl-essigsäure, d. h. sie löst sich schon in der Kälte unter orangegelber Färbung der Lösung und baldiger geringer Kohlenoxydentwicklung. Beim Erwärmen nimmt die Gasentwicklung sehr rasch zu. Je höher die Temperatur steigt, desto tiefer färbt sich die Lösung, bis sie bei ungefähr 120° schwarz wird. Zugleich tritt Schwefeldioxyd auf, das am Erscheinen von ganz kleinen Gas-, und zwar Kohlendioxydbläschen in der vorgelegten Natriumbicarbonatlösung erkannt wird¹⁾. Bei der quantitativen Kohlenoxydbestimmung ließ man die Temperatur nicht über 120° steigen.

Es lieferten :

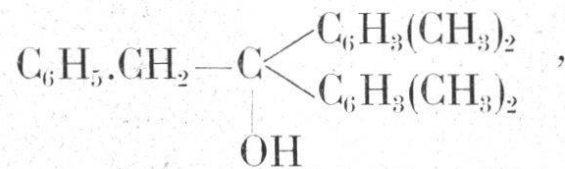
- I. 0,2010 g Substanz
11,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
 17° und 719 mm Druck.
- II. 0,1942 g Substanz
11,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei
 23° und 712 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2 - CO$:
	I.	II.	
CO	6,14 %	6,00 %	7,82 %

¹⁾ Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 51 [1906].

Die titrimetrische Bestimmung des Schwefeldioxyds ergab, daß sich 0,01056 g = 3,7 ccm Schwefeldioxyd im ersten Falle und 0,01984 g = 6,5 ccm im zweiten Falle gebildet hatten. Das Volum der dem Kohlenoxyd stets beigemengten Luft wurde (bei der zweiten Analyse) in der Art ange- nährt bestimmt, daß das Kohlenoxyd quantitativ in ammo- nialkalischer Kupferchlorürlösung zur Absorption gebracht und das dem Rückstand (unabsorbiertem Stickstoff) entspre- chende Luftvolum von dem direkt abgelesenen Kohlenoxyd- volum abgezogen wurde.

Um festzustellen, ob bei dieser Kohlenoxydabspaltung das Carbinol



beziehungsweise der entsprechende ungesättigte Kohlenwas- serstoff



oder eine Sulfosäure entstehe, wurde 1 g der Säure mit 20 ccm destillierter Schwefelsäure der Kohlenoxydabspaltung unterworfen und zwar bei Zimmertemperatur, ohne späteres Erhitzen. Die erhaltene Lösung wurde langsam in Eiswas- ser gegossen; es entstand eine fast klare Lösung, wonach anzunehmen ist, daß sich eine Sulfosäure oder eine Alkyl- schwefelsäure gebildet hatte (Vgl. S.25). Sie wurde nicht isoliert.

4. Mit m-Xylol.

Unter den bei dem o-Xylol angegebenen Bedingungen vereinigt sich m-Xylol mit Phenylbrenztraubensäure merk- würdigerweise *nicht*. In zwei Versuchen blieb diese vielmehr zum größten Teil unverändert. Bei der Brenztraubensäure haben Bistrzycki und Reintke ¹⁾ gefunden, daß die Kon- densation mit m-Xylol, unter Anwendung der gewöhnlichen

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 38, 839 [1905].

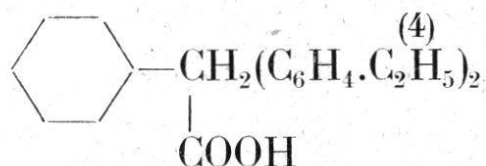
Schwefelsäure von 95 % nur schlecht vor sich geht, und daß sich die Benutzung von 90 % iger Schwefelsäure empfiehlt. Vermutlich werden sich auch für die Phenylbrenztraubensäure Bedingungen finden lassen, unter denen die Paarung mit m-Xylol eintritt. Doch wurden weitere Versuche in dieser Richtung noch nicht angestellt.

5. Mit p-Xylol.

Verhältnismäßig viel Mühe wurde darauf verwandt, das Kondensationsprodukt von Phenylbrenztraubensäure mit p-Xylol zu fassen. Führt man die Reaktion in der S. 19 geschilderten Weise ¹⁾ aus, so erhält man beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser keinen Niederschlag, sondern eine klare Lösung. Aus dieser wurde in der üblichen Art zunächst das Baryumsalz einer Sulfosäure isoliert, aus dem weiter die Säure selbst frei gemacht wurde. Dieselbe konnte aus Chloroform gut krystallisiert erhalten werden, lieferte aber bei der Analyse Zahlen, die noch nicht in befriedigender Weise gedeutet werden konnten, weshalb hier nicht darauf eingegangen werden soll. Die Versuche zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse sollen später wieder aufgenommen werden.

6. Mit Äthylbenzol :

Benzyl-di-(p-äthylphenyl)-essigsäure,



Da das Ergebnis der Kondensationen mit den Xylole nicht befriedigt hatte, wurde noch das isomere Äthylbenzol in Arbeit genommen. Dies geschah auch noch aus einem anderen Grunde. In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit

¹⁾ Mit dem Unterschiede, daß man als Anfangstemperatur + 5°, als Endtemperatur + 15° wählt.

von Bistrzycki, Mauron und v. Weber hat sich ergeben, daß das Äthylbenzol mit Benzilsäure zum Teil anders als das Toluol reagiert. Es war daher von einigem Interesse festzustellen, ob etwa auch gegenüber der Phenylbrenztraubensäure eine Abweichung zu beobachten wäre.

Zu 50 ccm auf -10° abgekühlte Schwefelsäure fügt man zunächst 3 g fein pulverisierte Phenylbrenztraubensäure, dann allmählich, unter Umrühren, wie bei den früheren Kondensationen, 6 g Äthylbenzol (einen Überschuß). Die sogleich gelb werdende Flüssigkeit wird im Verlaufe von ungefähr zwei Stunden dunkelgelb und zähe, wenn man die Temperatur allmählich von -10° auf $+5^{\circ}$ steigen läßt. Man gießt die Mischung langsam in ca. $\frac{3}{4}$ Liter Eiswasser. Das ausfallende gelblich gefärbte, halbfeste Produkt wird beim Stehen bald ganz fest. Es wurde auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden schöne, dicke, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt $183-184^{\circ}$ erhalten. Die Ausbeute an reinem, krystallisiertem Produkt beträgt etwa 2,5 g = 38 % der theoretischen. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, ebenso im kalten Eisessig, aus welchem es auf Zusatz von etwas Wasser in flachen, zugespitzten Prismen krystallisiert.

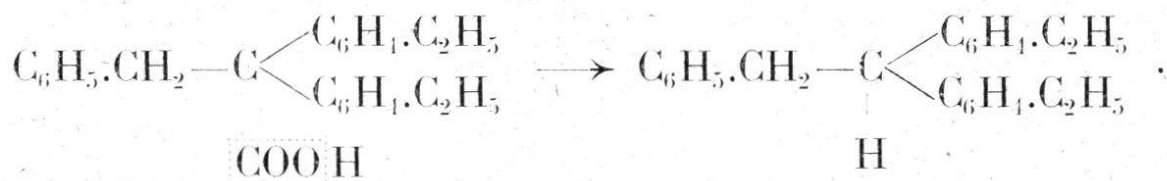
Mit der bei 105° getrockneten Substanz wurden folgende Analysenzahlen erhalten, die der erwarteten Benzyl-di-(äthylphenyl-)essigsäure entsprechen:

0,1806 g Substanz gaben
 0,5560 g Kohlendioxyd und
 0,1171 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2$:
C	83,96 %	83,80 %
H	7,20 %	7,26 %

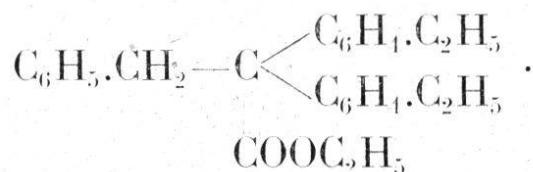
Hier sei ein Versuch erwähnt, der nicht bloß mit dieser äthylierten Säure, sondern auch mit den oben beschriebenen vom Toluol und o-Xylol derivierenden Säuren ange-

stellt wurde, nämlich sie durch Erhitzen auf hohe Temperatur unter Kohlen d ioxyd-Abspaltung in Methanderivat überzuführen :



In allen drei Fälle war der Erfolg ein negativer. Die Säuren erwiesen sich als verhältnismäßig sehr beständig. Die äthylierte Säure z. B. kann bis auf 280° erhitzt werden, ohne daß die geringste Gasentwicklung zu bemerken ist. Bei der großen Leichtigkeit, mit welcher die Carboxylgruppe dieser Säuren Kohlen m onoxyd abspaltet, ist diese Beständigkeit bemerkenswert.

Benzyldi-(p-äthylphenyl-)essigsäureäthylester,



2 g Säure (1 Mol.) wurden in 10 g absolutem Alkohol gelöst, mit 0,87 g Äthyljodid (1 Mol.) und 0,36 g Ätzkali (1 Mol.) versetzt und in einem Bombenrohr drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Alkohol verdünnt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt (S. 22). Dabei fiel der Ester als dickes Öl aus, das, mit verdünnter Sodalösung und sodann mit Wasser behandelt, bald erstarrte. Aus der nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung krystallisierte der Ester in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Schon in kaltem Alkohol ist er beträchtlich löslich.

Analyse des im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers :

0,1685 g Substanz gaben
0,5176 g Kohlendioxyd und
0,1180 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_2$:
C	83.68 %	83,94 %
H	7,78 %	7,77 %

Kohlenoxyd-Abspaltung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löst sich die obige Säure in der Kälte nur langsam. Trotzdem fängt die Kohlenoxyd-Abspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur an, indem die Schwefelsäure sich citronengelb färbt. Zur quantitativen Kohlenoxyd-Bestimmung wurde die Lösung allmählich auf 280° gebracht. Dabei entwickelte sich ziemlich viel Schwefeldioxyd, indem sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte, bis sie ganz schwarz wurde.

0,1638 g Substanz gaben
 9,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
 23° und 714 mm Barometerstand (Luft abgezogen).

	Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2 - CO$:
CO	6,04 %	7,82 %

Die vorgelegte Natriumbicarbonatlösung enthielt 0,38 g, entsprechend ca. 135 ccm Schwefeldioxyd.

Auch hier zeigte sich also, daß die Kohlenoxyd-Abspaltung nicht ganz quantitativ verlaufen war.

Erwähnt sei schließlich, daß einige qualitative Vorversuche zur Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Cumol, Cymol, Mesitylen und Naphthalin angestellt wurden. Sie waren aber nicht ermutigend. Mit ersteren beiden Kohlenwasserstoffen trat eine Kondensation ein, doch waren die Produkte schwer zu reinigen. Bei Anwendung der letzteren Kohlenwasserstoffe wurde dagegen die Phenylbrenztraubensäure unverändert zurückerhalten.