

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

Band: 1 (1900-1901)

Heft: 1: Über die Kondensation von Benzilsäure mit eingen einwertigen
Phenolen

Artikel: Über die Kondensation von Benzilsäure mit eingen einwertigen
Phenolen

Kapitel: Einleitung

Autor: Geipert, Rudolf

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-306675>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 06.10.2024

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

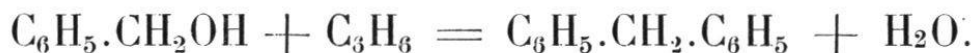
EINLEITUNG.



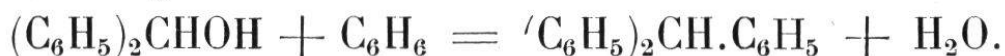
Die Alkohole vermögen ihr Hydroxyl ziemlich leicht abzuspalten, sei es in intra-, sei es in extramolekularen Reaktionen. Der einfachste und bekannteste intramolekulare Vorgang dieser Art ist die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. von Äthylen aus Äthylalkohol. Noch leichter verläuft die Entstehung ungesättigter Säuren aus β -Oxysäuren, z. B. :



Der Austritt eines Alkoholhydroxyls mit einem Wasserstoffatom eines Kohlenwasserstoffs, also eine extramolekulare Wasserabspaltung aus einem Alkohol, wurde zuerst von V. Meyer und Wurster¹⁾ beobachtet, welche 1873 Benzylalkohol mit Benzol mittelst konzentrierter Schwefelsäure in Eisessiglösung kondensierten :



Sehr bekannt ist die bald darauf (1874) ausgeführte ganz ähnliche Synthese²⁾ des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol :



¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 963.

²⁾ Schrank u. Hemilian, Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1204.

Die aliphatischen Alkohole können nach Goldschmidt¹⁾ mit Benzol oder Toluol in analoger Weise reagieren, jedoch weit weniger glatt, weshalb die Kondensation der Fettalkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nur wenig untersucht worden ist.

Noch etwas leichter als die Kohlenwasserstoffe lassen sich die Phenole mit Alkoholen kondensieren, wie zuerst Liebmann²⁾ gezeigt hat. Z. B. reagiert Isobutylalkohol auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid nach der Gleichung:



Es ist bemerkenswert, dass dabei eine Umlagerung der Isobutylgruppe eintritt, indem nicht p-Isobutylphenol, sondern p-Tertiäbutylphenol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, entsteht³⁾.

Auch aromatische Alkohole reagieren in gleicher Weise mit Phenolen.

Von Derivaten der Alkohole sind bisher nur relativ wenige auf ihre Fähigkeit, sich mit Phenolen zu kondensieren, geprüft worden. Es lag wohl am nächsten, die wichtigen und leicht zugänglichen Alkoholsäuren in dieser Richtung zu untersuchen. Das geschah erst verhältnismässig spät (1884) durch v. Pechmann⁴⁾ wenigstens mit einer Oxysäure, der Äpfelsäure, die aber durchaus nicht als solche reagierte, sondern allem Anscheine nach durch Abspaltung von Ameisensäure zunächst in Formylessigsäure überging, welche dann

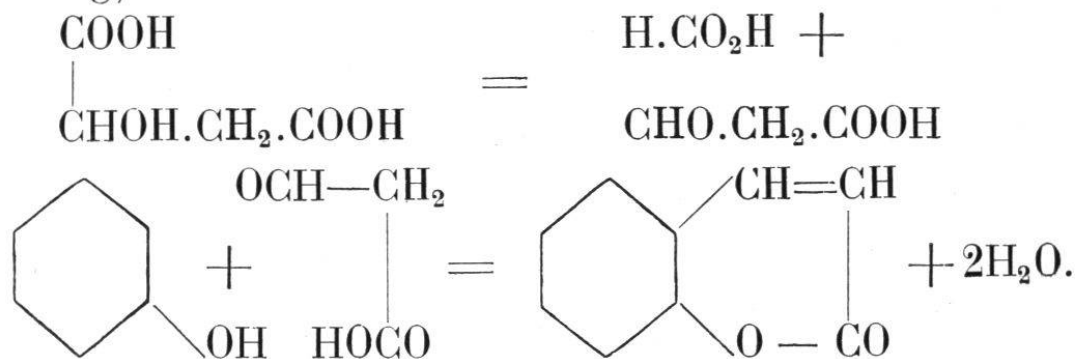
¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 1066.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1842, **15**, 150, 1990.

³⁾ Senkowski, Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 2974; vgl. Anschütz u. Beckerhoff ebenda **28**, 407.

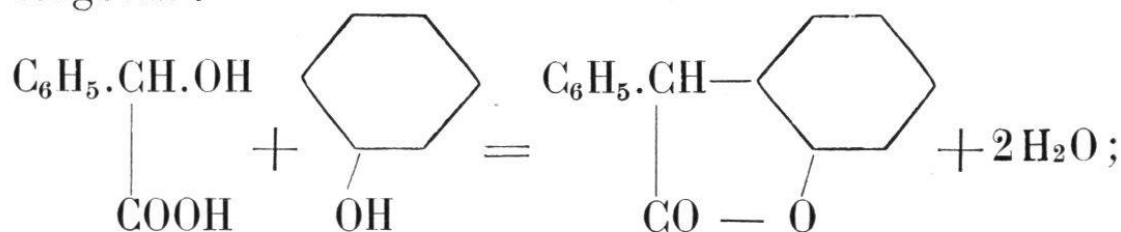
⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 929, 1646.

als Aldehydsäure auf das Phenol (unter Gumarinbildung) einwirkte :



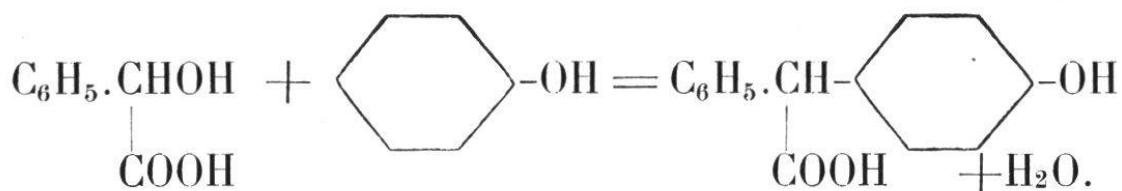
Erst 1895 gelang es Bistrzycki und Flatau¹⁾, eine Oxysäure, die Mandelsäure, als solche mit Phenolen zu kondensieren durch Anwendung einer mässig konzentrierten — 73 prozentigen — Schwefelsäure als Kondensationsmittel, die auch beim Erwärmen die Mandelsäure kaum verändert, während durch Erhitzen mit ganz konzentrierter Schwefelsäure eine Spaltung der Mandelsäure in Benzaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser herbeigeführt würde.

Bistrzycki und seine Schüler²⁾ haben die Reaktion zwischen Mandelsäure und Phenolen sehr eingehend untersucht. Es wurde festgestellt, dass aus Mandelsäure und dem gewöhnlichen Phenol zwei Körper entstehen, ein Lacton und eine Oxysäure, indem der Carbinolrest der Mandelsäure entweder in die Ortho- oder in die Para-Stellung zum Phenolhydroxyl eingreift :



¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 989; **30**, 124.

²⁾ Cramer, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2813; Simonis, ebenda, S. 2821; Thommesen, v. Tymieniecki. Inaug.-Dissertationen, Freiburg (Schweiz), 1898.



Nach den bisherigen Erfahrungen bilden sich in dieser Reaktion — bei Anwendung verschiedener Phenole — die Lactone leichter als die entsprechenden p-Oxysäuren oder sind wenigstens leichter isolierbar. Doch muss bemerkt werden, dass mehrere Phenole sich bis jetzt überhaupt nicht mit Mandelsäure kondensieren liessen, also weder fassbare Lactone noch p-Oxysäuren geliefert haben. Das ist der Fall beim o-Kresol, Thymol, Carvacrol, α -Naphtol, Brenzkatechin, während das gewöhnliche Phenol, m- und p-Kresol, Resorcin, Orcin, Hydrochinon und β -Naphtol mehr oder minder glatt reagierten.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, im Gegenteil sogar wahrscheinlich, dass es unter anderen als den bislang gewählten Bedingungen gelingen wird, auch die erstgenannten Phenole mit Mandelsäure zur Reaktion zu bringen.

Im Anschluss an das Studium der eben besprochenen Kondensationen wurde vor kurzem von Bistrzycki und Nowakowski¹⁾ eine andere α -Oxysäure, die Benzilsäure, auf ihr Verhalten gegen Phenole untersucht. Es zeigte sich, dass auch diese Säure in Benzollösung mit einigen einwertigen Phenolen glatt reagiert.

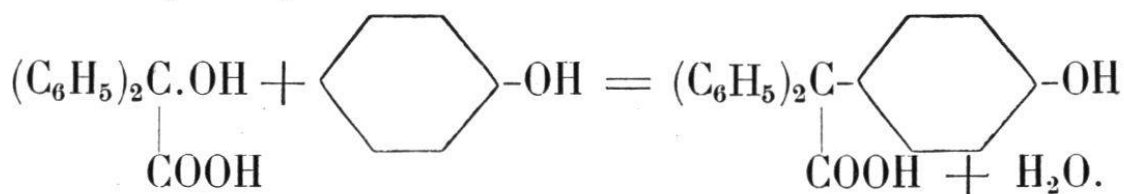
73 %ige Schwefelsäure, welche im vorigen Falle, wie auch schon früher²⁾, sich als Kondensationsmittel

¹⁾ Vgl. Nowakowski, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz), 1899.

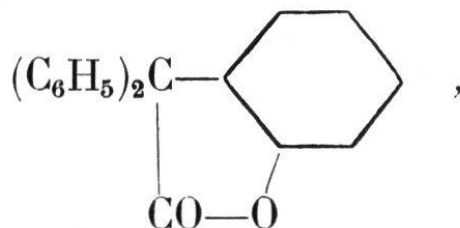
²⁾ Vergl. Bistrzycki und Oehlert, Ber. **27**, 2632; C. Liebermann, ebenda **29**, 184.

trefflich bewährt hatte, war hier nicht verwendbar, da sie auf die Benzilsäure beim Erwärmen zersetzend einwirkt. Dagegen erwies sich das Zinntetrachlorid als sehr geeignetes wasserabspaltendes Mittel.

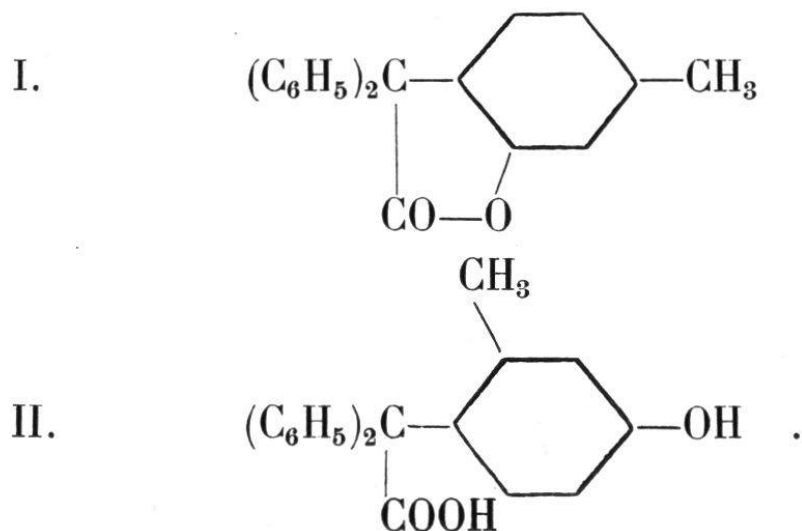
Von den Ergebnissen der Arbeit von Bistrzycki und Nowakowski sei hier zweierlei hervorgehoben: der Reaktionsverlauf und die Natur der erhaltenen Produkte. Es verdient nämlich Beachtung, dass bei der Kondensation von Benzilsäure mit Phenol der Benzilsäurerest ausschliesslich in die Parastellung zum Phenolhydroxyl tritt:



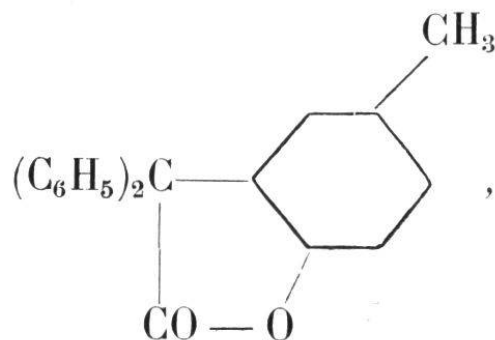
Die Bildung eines Lactons



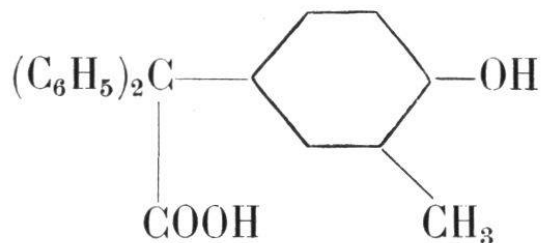
die nach dem oben geschilderten Reaktionsverlauf bei der Mandelsäure zu erwarten gewesen wäre, wurde hier nicht beobachtet. Dagegen trat sie in reichlicher Masse beim m-Kresol ein, wo ausser dem Lacton (I) auch noch die entsprechende p-Oxysäure (II) entstand:



Das p-Kresol lieferte, wie leicht verständlich, nur ein Lacton



während aus dem o-Kresol nur eine p-Oxysäure



erhalten werden konnte.

Diese p-Oxysäuren dürfen ein gewisses Interesse beanspruchen. Sie sind nämlich (theoretisch) Derivate der Triphenylessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$, die von E. und O. Fischer¹⁾ zuerst dargestellt, von Elbs und Tölle²⁾ näher untersucht worden ist. Sie ist die einzige bis jetzt mit Sicherheit bekannte Säure, in der drei Benzolkerne an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, dessen vierte Valenz durch die Carboxylgruppe beansprucht wird.

Man sollte nun meinen, dass durch den Eintritt von drei negativen Phenylgruppen in das Molekül der Essigsäure deren saurer Charakter sehr erheblich verstärkt worden wäre, dass also die Triphenylessigsäure weit stärker sauer als die Essigsäure selbst sei. Das

¹⁾ Ann. der Chem. **194**, 260.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. [2] **32**, 624.

ist ja bei den chlorierten Essigsäuren thatsächlich der Fall, wie sich aus ihren Dissociationskonstanten ¹⁾ ergibt :

Essigsäure	k =	0,00180
Monochloressigsäure	k =	0,155
Dichloressigsäure	k =	5,14
Trichloressigsäure	k =	121

Auch die Phenylelessigsäure ($k = 0,00556$) ist stärker sauer als die Essigsäure. Die Triphenylelessigsäure erweist sich dagegen nach Elbs und Tölle als eine auffallend schwache Säure, die, in verdünntem Ammoniakwasser gelöst, beim Eindunsten dieser Lösung alles Ammoniak abgibt, und die sogar beim Abdampfen einer Lösung in alkoholischer Kalilauge an der Luft als freie Säure (neben Kaliumcarbonat) zurückbleibt!

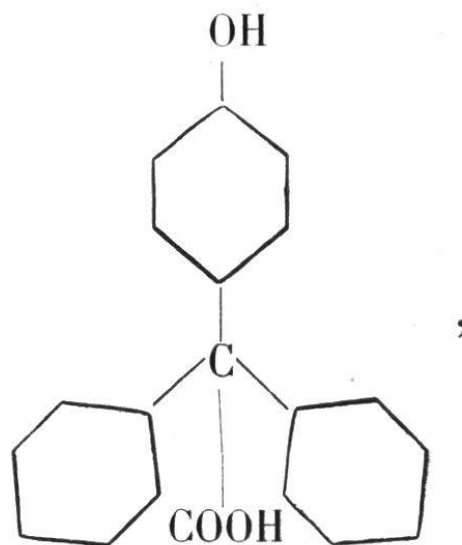
Die p-Oxytriphenylelessigsäure und ihre Homologen (aus dem o- und dem m-Kresol) sind nach den Feststellungen von B i s t r z y c k i und N o w a k o w s k i in überschüssiger, kalter, verdünnter Sodalösung löslich, besitzen also einen deutlich sauren Charakter. Wenn diese Säuren trotzdem durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas (auch in der Hitze ²⁾ nicht oder in nur sehr geringem Masse esterifizierbar sind, so rührt das nach der Ansicht der genannten Autoren von den s t e r i s c h e n Verhältnissen des Moleküls her ³⁾. B i s t r z y c k i und N o w a k o w s k i stellen die p-Oxytriphenylelessigsäure mit den diorthosubstituierten

¹⁾ Entnommen aus Ostwald's Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Auflage (1899), S. 525.

²⁾ Vergleiche Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2788.

³⁾ Die gleiche Anschauung hat bezüglich der Triphenylelessigsäure Petrenko-Kritschenko bereits ausgesprochen (Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3206).

Benzoensäuren in Parallele, die bekanntlich, wie V. Meyer¹⁾ und seine Schüler gezeigt haben, gleichfalls nicht direkt esterifiziert werden können. Wenn nun in letzteren Säuren die Raumerfüllung der beiden Orthosubstituenten der Grund dafür ist, dass die Esterifizierung der zwischen ihnen stehenden, gewissermassen durch sie beengten Carboxylgruppe ausbleibt, dann wird man es erst recht begreiflich finden, dass unter den gleichen Umständen auch das Carboxyl der p-Oxytriphenylsäure,

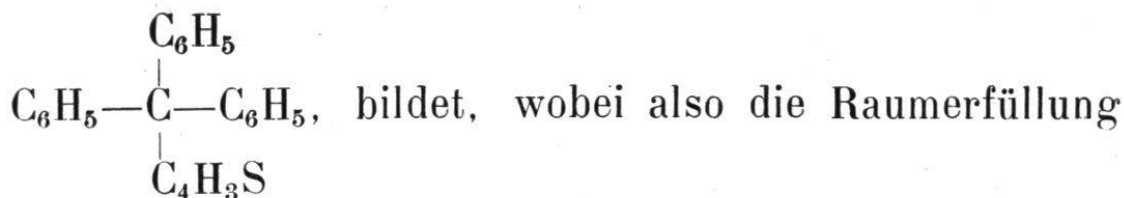


der Esterifizierung unzugänglich ist. V. Meyer²⁾ selbst führt die geringe Esterifizierbarkeit der Triphenylsäure allerdings nicht auf deren sterischen Bau, sondern darauf zurück, dass die drei an das Methan-kohlenstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome tertiär sind.

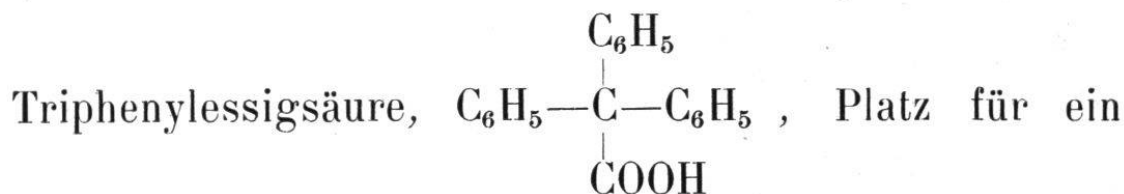
Er weist u. a. darauf hin, dass aus Triphenylcarbinol und Thiophen bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid sich ganz leicht Thiényltriphenylmethan,

¹⁾ Litteratur siehe: Meyer-Jacobson, Lehrbuch II. S. 542.

²⁾ Heyl und V. Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2776-2793.

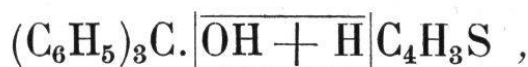


der drei Phenylgruppen es nicht verhindert, dass sich auch noch das Thiänyl an das Methankohlenstoffatom bindet. Demnach wäre « die Annahme, dass in der

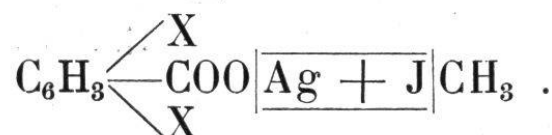


einzuführendes Alkyl in Rücksicht auf die Anwesenheit von drei Phenylen nicht vorhanden sei, mehr als unwahrscheinlich. »

Allein diese Argumentation hält Herr Prof. Bistrzycki ¹⁾ nicht für stichhaltig auf Grund folgender Erwägung: Die oben genannte Reaktion ist eine Kondensation:



gerade so wie die Esterifizierung des Silbersalzes einer di-o-substituierten Säure vermittelt eines Alkyljodids:



Wenn letztere Reaktion durch die Raumerfüllung der beiden Ortho-Substituenten nicht verhindert wird, so ist es leicht begreiflich, dass auch die Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Thiophen durch die Raumerfüllung der drei Phenyle nicht beeinträchtigt wird.

Die Esterifizierung mit Alkohol und Salzsäuregas ist dagegen nach Henry ²⁾, Wegscheider ³⁾,

¹⁾ Gefällige Privatmitteilung.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 2043.

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1469, 2535, 3127; **29**, 2301; Monatshefte f. Chem. **16**, 137, 148; **18**, 638.

Angeli¹⁾, v. Pechmann²⁾ als eine Addition (von Alkohol oder Alkylchlorid) und darauf folgende Wasserabspaltung aufzufassen³⁾ :



und es ist sehr wohl möglich, ja durchaus wahrscheinlich, dass die Raumerfüllung der drei Phenyle in der Triphenylessigsäure einer Vergrößerung des Carboxyls durch Addition ebenso entgegenwirkt, wie dies die beiden Ortho-Substituenten neben einer Carboxylgruppe am Benzolkern thun.

Die Untersuchungen von Bistrzycki und Nowakowski erstreckten sich nur auf die Kondensation von Benzilsäure mit Phenol und den drei Kresolen. Es war durchaus erwünscht, zu prüfen, ob sich diese Reaktion auch auf andere Phenole übertragen liesse, und die dabei event. erhaltenen Produkte in den angedeuteten Richtungen einem näheren Studium zu unterwerfen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich diese Aufgabe gern übernommen.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **29**, Ref., 591.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 503.

³⁾ Eine Auffassung, die auch von V. Meyer « nie bestritten worden ist. » (Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1798, Anm. 1.)
