

490. Carl Fischer und Richard Wolffenstein: Ueber die condensirende Einwirkung des Kaliumpersulfates auf die Toluylsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen von Hrn. Wolffenstein in der Sitzung vom 14. März 1904: eingegangen am 12. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit fanden Moritz und Wolffenstein¹⁾), dass alkylirte, aromatische Kohlenwasserstoffe sich bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat unter Wasseraustritt zu Dibenzylkörpern condensiren.

Diese Reaction war für die Kohlenwasserstoffe allgemein anwendbar. Als sie jedoch auf nitritirte Kohlenwasserstoffe, z. B. auf Nitrotoluol, übertragen werden sollte, versagte sie vollkommen.

Es lag nun die Frage nahe, ob durch den Eintritt der negativen Nitrogruppe die Reaction zum Versagen gebracht war, und ob etwa auch andere negative Gruppen, vor allem der Carboxylrest, in derselben Weise hindernd einwirkten.

Von diesem Gesichtspunkt aus wurden die Toluylsäuren auf ihr Verhalten gegen Kaliumpersulfat geprüft, um zugleich, beim eventuellen Gelingen der Reaction, einen allgemein gangbaren Weg zur Darstellung der Dibenzylcarbonsäuren zu erhalten.

Die folgenden Versuche zeigen nun, dass die Carboxylgruppen in den Toluylsäuren der condensirenden Einwirkung des Kaliumpersulfats nicht hindernd im Wege stehen, sondern dass hierbei die Dibenzylcarbonsäuren entstehen.

Darstellung der Dibenzyl-di-p-carbonsäure,
 $\text{HOOC.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$
 $(\alpha, \beta\text{-Diphenyl-äthan-4,4'-dicarbonsäure}).$

Die beste Ausbeute an dieser Säure liess sich bei folgender Arbeitsmethode erzielen.

p-Toluylsäure (50 g) wurde mit einer wässrigen Lösung (500 ccm) von Kaliumpersulfat ($1\frac{1}{2}$ Mol.: 75 g) bei $60-70^\circ$ im Wasserbade tüchtig turbinirt. Zur Neutralisation der im Verlaufe der Reaction entstehenden Schwefelsäure wurde von Anfang an die berechnete Menge Soda (23 g) hinzugegeben. In 3 Tagen war die Reaction beendigt. Nach 12-stündigem Stehen der erkaltenen Lösung schieden sich die gebildeten organischen Säuren zum grössten Theile aus. Diese wurden abfiltrirt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 432.

In dem Filtrate war noch etwas verunreinigte, nicht in Reaction getretene Toluylsäure (6 g) enthalten.

Das abgesaugte, braun gefärbte Reactionsproduct (41 g) wurde mit grossen Mengen Methylalkohol behandelt. Hierbei blieb die gebildete Dibenzylidicarbonsäure (5.1 g), verunreinigt durch etwas gleichzeitig entstandene Terephthalsäure, ungelöst zurück. Eine Trennung dieser beiden Säuren von einander liess sich *am* vortheilhaftesten durch Behandeln derselben mit Thionylchlorid herbeiführen, da durch dieses Reagens die Dibenzylidicarbonsäure in das Chlorid übergeführt wird, während die Terephthalsäure unverändert bleibt. Eine Reingewinnung der Dibenzylidicarbonsäure liess sich übrigens auch erreichen durch Hindurchführung über das sehr schwer lösliche Baryumsalz, wie auch über die krystallisirenden Methyl- und Aethyl-Ester.

Die Dibenzylid-*p*-carbonsäure bildet eine weisse, amorphe Masse, die bei 320° noch nicht schmilzt. Zur Analyse wurde sie bei 105° getrocknet.

0.1822 g Sbst.: 0.4750 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 0.4830 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.19.
Gef. » 71.10, 71.16, » 5.51, 5.49.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich.

Derivate der Dibenzyl-di-*p*-carbonsäure.

Von den Derivaten dieser Säure interessirten am meisten die Ester, da diese Verbindungen im Gegensatze zur Säure selbst in organischen Solventien leicht löslich sind, wodurch sich eine Molekulargewichtsbestimmung derselben durch die Siedepunktserhöhungsmethode ausführen lässt, was bei den Säuren, ihrer Unlöslichkeit wegen, nicht möglich ist.

1. Der Methylester. Die Darstellung dieses Esters wurde nach den gewöhnlichen Esterificirungsmethoden vorgenommen. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird die Substanz rein gewonnen. Schmp. 119°. Zur Analyse wurde der Ester bei 85—90° getrocknet.

0.1878 g Sbst.: 0.5000 g CO₂, 0.1055 g H₂O.
C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.49, H 6.04.
Gef. » 72.61, » 6.24.

2. Der Aethylester wird auf dieselbe Weise wie der Methylester gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet er sich in goldig gefärbten Schüppchen oder hellgelben Nadelchen vom Schmp. 100° aus. Zur Analyse wurde er im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1923 g Sbst. 0.5214 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — 0.1892 g Sbst.: 0.5120 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.
Gef. » 73.75, 73.80, » 6.89, 6.88.

Die von dem Ester nach der Landsberger'schen Methode in Aether ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung gab folgende Werthe:

Substanz in g	Lösungsmittel in g	Siedepunktserhöhung in Graden	Gefundenes Molekulargewicht
0.3584	6.0519	0.35	356
0.4323	7.7977	0.35	334
0.3525	5.8175	0.45	289

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. 326.

3. Das Ammoniumsalz lässt sich aus heißer, wässriger Ammoniaklösung gut umkristallisiren. Die Substanz wird zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschah durch Titration des aus dem Salze freigemachten Ammoniaks.

0.2051 g Sbst.: 13.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

$C_{16}H_{20}O_4N_2$. Ber. NH₃ 11.20. Gef. NH₃ 10.81.

4. Das Silbersalz. Dieses scheidet sich aus der Ammoniumsalzlösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als amorpher, reinweisser Niederschlag aus. Das Salz ist etwas licht- und wärme-empfindlich. Es wurde deshalb im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet.

0.2507 g Sbst.: 0.1120 g Ag. — 0.2020 g Sbst.: 0.0905 g Ag.

$C_{16}H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 44.61. Gef. Ag 44.67, 44.80.

5. Das Baryumsalz entsteht durch Ausfällung aus einer Ammoniumsalzlösung der Säure mit Baryumhydroxyd. Es ist so schwer löslich, dass es mit kochendem Wasser ausgewaschen werden kann. Das amorphe Salz wurde bei 160° getrocknet.

0.2190 g Sbst.: 0.1253 g BaSO₄. — 0.1877 g Sbst.: 0.1083 g BaSO₄.

$C_{16}H_{12}O_4Ba$. Ber. Ba 33.83. Gef. Ba 33.92, 33.64.

6. Das Säurechlorid. Das Chlorid liess sich sehr gut auf dem von Hans Meyer¹⁾ für die Darstellung von Säurechloriden angegebenen Wege durch Kochen der Säure mit Thionylchlorid gewinnen. Aus heißem Benzol krystallisiert das Chlorid beim Erkalten in schönen tafel- und würfel-förmigen Krystallen aus. Dieselben verwittern beim Trocknen im Vacuumexsiccator über flüssigem Paraffin. Schmp. 119°.

0.2038 g Sbst.: 0.4706 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 0.1797 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_2Cl_2$. Ber. C 62.58, H 3.91, Cl 28.08.

Gef. » 62.98, » 4.35, » 22.82.

Das Säurechlorid ist leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, jedoch unlöslich in niedrig siedendem Ligroin.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 22, 109, 415, 577.

7. Das Anilid. Versetzt man eine Benzollösung des Säurechlorides mit der berechneten Menge Anilin, so fällt das Anilid nach einiger Zeit als weisser, amorpher Körper heraus. Das Anilid ist empfindlich gegen Wärme, weshalb es im Vacuumexsiccator über Paraffin getrocknet wurde.

0.1781 g Sbst.: 11.4 ccm N (25°, 762 mm).

$C_{28}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 6.7. Gef. N 6.9.

Constitutionsbeweis der Dibenzyl-di-p-carbonsäure.

Durch die oben beschriebenen Derivate ist die vorliegende Säure gut charakterisiert. Was ihre Constitution betrifft, so konnte durch oxydative Aufspaltung des Moleküls einwandsfrei nachgewiesen werden, dass der Zusammenschluss der beiden Toluylsäurereste tatsächlich vermittelst der Alkylkohlenstoffatome und nicht etwa vermittelst der im Benzolring befindlichen Kohlenstoffe vor sich gegangen war, dass die Säure also ein wirkliches Dibenzyl- und kein Ditolyl-Derivat ist.

Bei der Oxydation der Dibenzyl-di-p-carbonsäure entstand nämlich fast quantitativ unter Aufspaltung der Bindungsstelle Terephthalsäure, während eine Diphenyltetracarbonsäure oder die Trimellithsäure hätte entstehen müssen, falls eine Ditolylsäure vorlag.

Der Oxydationsversuch verlief folgendermaassen: Dibenzyl-di-p-carbonsäure (0.6 g) wurde in überschüssigem Alkali gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat (1.4 g statt der berechneten 1.2 g) auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wurde das überschüssige Kaliumpermanganat durch Schwefeldioxyd zerstört und hierdurch zugleich die gebildete Terephthalsäure (0.55 g) abgeschieden. Die Terephthalsäure wurde bei 105° getrocknet und analysirt.

0.1839 g Sbst.: 0.3880 g CO_2 , 0.0600 g H_2O .

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.59.

Gef. » 57.54, » 3.63.

Die Terephthalsäure wurde ausserdem identifiziert durch Ueberführung in ihren bei 140° schmelzenden Methylester.

0.1748 g Sbst.: 0.3951 g CO_2 , 0.0828 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.16.

Gef. » 61.60, » 5.27.

Gewinnung der Dibenzyl-di-o-carbonsäure (α, β -Diphenyl-äthan-2,2'-dicarbonsäure).

Die Darstellung der vorliegenden Säure aus der o-Toluylsäure geschah mit aus dem Grunde, um hierdurch einen weiteren Beweis zu erlangen, dass bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf die

Toluyleäuren wirklich Dibenzylidicarbonsäuren entstehen. Die hierbei zu erwartende Säure musste sich nämlich identisch mit der schon von Graebe¹⁾ dargestellten Dibenzyl-di-*o*-carbonsäure erweisen, deren Constitution zweifellos feststeht. Und in der That lag diese Identität vor.

Die Condensation der *o*-Toluyleäure (50 g) zur Dibenzylidicarbonsäure wurde wie bei der *p*-Säure vorgenommen. Das gebildete Reactionsproduct bildete eine krystallisierte Masse, die in etwas öliger Substanz eingebettet war. Der Krystallkuchen wurde zunächst durch tüchtiges Abpressen auf der Filterplatte von dem anhaftenden Oele befreit und dann mit Aether extrahirt. Hierbei blieb die gesuchte Dibenzylidicarbonsäure (4 g) als schwer löslicher Körper in schönen Krystallchen vom Schmp. 231° (nach Dobreff²⁾ 229°) ungelöst zurück. Aus dem ätherischen Extracte konnte nach dem Abdunsten des Aethers durch Behandeln mit Benzol noch etwas stark verunreinigte Dibenzylidicarbonsäure (2.3 g) abgeschieden werden.

0.1809 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 0.4905 g CO₂, 0.0937 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.25.
Gef. * 70.55, 70.82, * 5.25, 5.25.

Da in der Litteratur keine Angaben über das Molekulargewicht der Dibenzyl-*o*-carbonsäure resp. über Derivate derselben vorliegen, so wurde eine solche Bestimmung mit dem Methylester vorgenommen (vom Schmp. 103°, nach Dobreff²⁾ 100—101°). Als Lösungsmittel diente Aether.

Substanz in g	Lösungsmittel in g	Siedepunktserhöhung in Graden	Gefundenes Molekulargewicht
0.3734	6.16	0.435	294
0.4285	12.78	0.240	294

C₁₈H₁₆O₄. Mol.-Gew. ber. 298.

Das Kaliumsalz wurde durch Verseifen des Esters mit absolut alkoholischer Kalilauge dargestellt. Aus heissem absolutem Alkohol krystallisiert es in schönen, filzig zusammenhängenden Nadelchen aus.

0.1734 g Sbst.: 0.0880 g K₂SO₄.

C₁₆H₁₂O₄K₂. Ber. K 22.55. Gef. K 22.74.

Der Aethylester schmilzt scharf bei 71° (nach Dobreff 69—71°).

0.1818 g Sbst.: 0.4897 g CO₂, 0.1162 g H₂O. — 0.1801 g Sbst.: 0.4850 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 73.62, H 6.75.
Gef. * 73.57, 73.44, * 7.09, 6.84.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1055 [1875].

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 67 [1872].

Neben der Dibenzyl-di-*o*-carbonsäure war bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf die *o*-Toluylsäure eine beträchtliche Menge Phtalid (6 g) entstanden, das sich der Hauptmenge nach in dem oben erwähnten abgepressten Oele befand. Wurde Letzteres mit Ammoniak behandelt, so schied sich das Phtalid in schönen Krystallblättchen ab. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Phtalid wies den richtigen Schmp. 73° und Sdp. 290° auf. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht daraus Phtalsäure¹).

0.1826 g Sbst.: 0.4824 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1945 g Sbst.: 0.5137 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₈H₆O₂. Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. • 72.05, 71.94, 72.00, » 4.60, 4.65, 4.82.

Die Bildung des Phtalids ist wohl nur so zu erklären, dass sich zuerst durch Oxydation der *o*-Toluylsäure Oxymethylbenzoësäure gebildet hat, aus der dann weiter durch intramolekulare Wasserabspaltung das Phtalid entsteht.

Im auffallenden Gegensatze zu der *o*-Toluylsäure konnten unter den Reactionsproducten der *p*-Säure keine Oxymethylbenzoësäure oder derartige Producte nachgewiesen werden; wohl aber entstanden dabei in reichlicher Menge sauerstoffreichere, hoch molekulare Körper, die sich ihrerseits bei der *o*-Toluylsäure überhaupt nicht gebildet hatten. Das wirft ein Licht auf die Entstehungsweise und Constitution dieser höher molekularen Körper, denn die Bildung derartiger Verbindungen kommt wohl so zu Stande, dass zwar vorgängig Oxymethylbenzoësäure entsteht, dass jedoch mehrere Moleküle dieser Verbindung nach dem Schema:



sich unter Wasseraustritt verbinden, wobei höher molekulare Körper entstehen. Bei diesen muss der Zusammenschluss der einzelnen Toluylsäurereste vermittelst der hinzugetretenen Sauerstoffatome bewirkt sein.

Von derartig constituirten Verbindungen liessen sich zwei gut charakterisierte Körper isoliren und zwar eine trimolekulare und eine ganz hochmolekulare Säure²).

Organ. Labor. der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

¹) Diese Berichte 10, 124 [1877].

²) Näheres darüber siehe in der Dissertation von Carl Fischer, Berlin 1904.