

Die Ausgangsmaterialien

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 2: **Ueber Veresterung, Esterverseifung u. Salzbildung bei arylierten
Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben**

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.

1. Die Ausgangsmaterialien.

Die Mehrzahl der in dieser Arbeit untersuchten Säuren und Ester wurde zu diesem Zwecke eigens hergestellt; es sei ihre Gewinnungsweise kurz erwähnt:

p-Tolylessigsäure nach Radziszewki und Wispek¹⁾. p-Xylylbromid, erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes p-Xylo!, gibt mit Cyankalium p-Xylylcyanid und dieses durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd p-Tolylessigsäure.

p-Oxyphenylessigsäure nach Salkowski²⁾. Benzylcyanid wurde nitriert zu p-Nitrobenzylcyanid, dieses mit Zinn und Salzsäure reduziert zu p-Aminobenzylcyanid; letzteres gibt mit der berechneten Menge Natriumnitrit Oxybenzylcyanid, das sich durch Erhitzen mit Salzsäure in p-Oxyphenylessigsäure überführen läßt.

Diphenylessigsäure nach Klingemann³⁾ aus Benzilsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessiglösung. — Es wurde versucht, die Säure statt aus Benzilsäure aus der billigeren Mandelsäure durch Kondensation mit Benzol herzustellen. Die Reaktion geht zwar von statten; doch ist die Ausbeute eine mangelhafte. Als Kondensationsmittel wurde wasserfreies Zinntetrachlorid verwendet, von welchem Bistrzycki mit Nowakowski⁴⁾ und Wehrbein⁵⁾ nachgewiesen hat, daß es sich sehr gut

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 1744 (1882).

²⁾ ebenda **17**, 505 (1884).

³⁾ Ann. d. Chem. **275**, 84 (1893).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

⁵⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3080 (1901).

eignet, um die der Mandelsäure so ähnlich gebaute Benzilsäure sowohl mit Phenolen wie auch mit Benzolhomologen zu kondensieren.

5 g gepulverte Mandelsäure wurden in 100 ccm heißem trockenem Benzol gelöst und mit 13 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich eine Zinnverbindung in Form einer Krystallmasse als reichliches Nebenprodukt ab; dieses ist noch nicht näher untersucht worden. Die abfiltrierte Benzollösung wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus der abgelassenen wässerig-alkalischen Schicht konnte nur 1 g reine Diphenylessigsäure isoliert werden.

0,2076 g Sbst. gaben 0,6015 g CO_2 , 0,1075 g H_2O .

Ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden
79,3 % C	79,02 % C
5,6 % H	5,75 % H.

Phenyl-p-tolylessigsäure wurde zuerst nach H. A. Michaël und J. Jeanprêtre¹⁾ durch Kondensation von Mandelsäurenitril und Toluol mittels Zinntetrachlorid und Verseifen des isolierten Phenyltolylacetonitrils mit konzentrierter Salzsäure gewonnen. In der Abhandlung dieser Autoren findet sich übrigens die irrtümliche Vorschrift, die Säure über das Bariumsalz zu reinigen, während in der Analyse des betreffenden Salzes richtig Ca angegeben ist. Das Bariumsalz läßt sich nur in Form einer harzigen Masse erhalten, wie schon Zincke²⁾ angegeben hat.

Viel bequemer jedoch als nach der angegebenen Methode läßt sich die Phenyl-p-tolylessigsäure durch Kondensation von Mandelsäure mit Toluol gewinnen. 20 g Mandelsäure werden in 100 ccm siedendem Toluol gelöst und dazu in kleinen Anteilen allmählich 52 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Zinntetrachlorid gegeben. Zunächst bilden sich zwei Schichten; auf weitere Zugabe des Zinntetrachlorids geht alles in Lösung. Die schwach gelb ge-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 1616 (1892).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 997 (1877).

färbte Lösung wird 2—3 Stunden im Sieden erhalten, dann abgekühlt und mit Wasser durchgeschüttelt, die wässerig-alkalische Schicht abgetrennt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die in ölicher Form ausfallende Säure wird mit Wasser gewaschen, in Ammoniakwasser gelöst und aus der Lösung mittels Calciumchlorid das Calciumsalz gefällt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert, dann im Mörser mit wenig verdünnter Salzsäure zerrieben; die freie Säure, zunächst teigartig erhalten, erhärtet rasch und läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute an Rohprodukt 19 g.

0,2140 g Subst. gaben 0,6235 g CO₂; 0,1205 g H₂O.

Ber. f. C ₁₅ H ₁₄ O ₂	Gefunden
79,64 % C	79,46 % C
6,19 % H	6,26 % H.

p-Oxydiphenylelessigsäure wurde nach Bistrzycki und Flatau¹⁾ durch Kondensation von Mandelsäure mit Phenol vermittelt 73-prozentiger Schwefelsäure erhalten.

Triphenylelessigsäure wurde zum Teil nach Bistrzycki und Herbst²⁾ durch Kondensation von Diphenylchlor-essigsäure und Benzol mittels Aluminiumchlorid, zum Teil nach J. Schmidlin³⁾ aus Triphenylchlormethan mittels der Grignard'schen Reaktion dargestellt. Triphenylchlormethan wurde nach der Vorschrift von Gomborg⁴⁾ aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid gewonnen. Die Triphenylelessigsäure kann sehr rein über das Ammoniumsalz (vgl. S. 131) erhalten werden, welches aus einer heißen Lösung der Säure in überschüssigem 10 prozentigem Ammoniakwasser in sehr guter Ausbeute auskrystallisiert. Die letztere Beobachtung ist ganz neuerdings auch von Anschütz⁵⁾ veröffentlicht worden.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 125 (1897).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 146 (1903).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 636 (1906).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 3147 (1900).

⁵⁾ Ann. d. Chem. **359**, 197 (1908).

Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure nach Bistrzycki und Wehrbein¹⁾ durch Kondensation von Benzilsäure und Toluol mittels Zinntetrachlorid.

p-Oxytriphenylessigsäure nach Bistrzycki und Nowakowski²⁾ durch Kondensation von Benzilsäure und Phenol vermittelt Zinntetrachlorid.

m-Methoxy-*p*-oxytriphenylessigsäure aus Benzilsäure, Guajakol und Zinntetrachlorid nach Bistrzycki und Tarczynski³⁾.

Phenylchloroessigsäure nach Bischoff und Walden⁴⁾ durch Erhitzen von Mandelsäure mit Phosphorpentachlorid, Destillation des Gemisches im Vakuum und Zersetzen des Destillates mit Wasser.

Die übrigen Säuren wurden von der Firma Kahlbaum bezogen.

Von den untersuchten Methylestern wurden jene der Essigsäure, Phenylelessigsäure und Diphenylelessigsäure durch Behandeln ihrer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäuregas, jene der Triphenylelessigsäure und Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure aus ihren Kaliumsalzen mittels Methyljodid gewonnen.

Triphenylelessigsäuremethylester. 5 g der Säure wurden in der äquivalenten, durch Titration bestimmten Menge methylalkoholischer Kalilauge gelöst und mit 3,5 g Methyljodid im Einschlußrohr 5 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten war die Lösung mit Krystallen angefüllt, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer löslich in Äther, Ligroin, Methylalkohol.

0.2240 g Subst. gaben 0.6858 g CO₂, 0,1268 g H₂O.

Ber. f. C₂₁H₁₈O₂

83,44 % C

5,96 % H

Gefunden

83,50 % C

6,29 % H.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3080 (1901).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

³⁾ Vergl. Tarczynski, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1904) S. 29.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **279**, 122 (1894).

Der Ester ist inzwischen auch von J. Schmidlin und Hodgson¹⁾ sowie von Bistrzycki und Landtwing²⁾ auf recht bequeme Weise aus dem Triphenylacetylchlorid erhalten worden.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 444 (1908).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 687 (1908).
