

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

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

Autor: Gyr, Joseph

Kapitel: 1: Die Ausgangsmaterialien

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-306817>

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: 31.01.2026

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

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 Radziszewski und Wispek¹⁾. p-Xylylbromid, erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes p-Xylol, 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 Diphenylelessigsäure isoliert werden.

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

Ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$

79,3 % C

5,6 % H

Gefunden

79,02 % C

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 CO_2 ; 0,1205 g H_2O .

Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$

79,64 % C

6,19 % H

Gefunden

79,46 % C

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 Gomberg⁴⁾ 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-tolylessigsäure 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-tolylessigsäure 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).
