

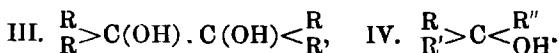
Mittheilungen.

412. S. F. Acree: Ueber einige Synthesen mit Hülfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromiden.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Eigenschaften der Pinakone und ähnlicher Verbindungen erschien es mir sehr wünschenswerth, in den Besitz von Reactionen zu gelangen, mit deren Hülfe eine bequeme Darstellung verschiedener symmetrischer und unsymmetrischer Trialkyl-äthanolone (I), Trialkylglykole (II), Tetraalkylglykole (Pinakone) (III), unsymmetrischer tertiärer Carbinole (IV)



und ähnlicher Verbindungen ermöglicht wurde. Körper dieser Art waren bisher nur schwer zugänglich, und es ist, soviel ich weiß, bisher auch nur je ein Repräsentant der Typen I und II bekannt geworden.

In einer unter Leitung von Nef ausgeführten Arbeit habe ich¹⁾ schon früher gezeigt, dass Phenyl-, *p*-Tolyl- und α -Naphthyl-Natrium sehr leicht mit Ketonen, Säurechloriden, Estern und Alkylhaloöden reagiren, wobei sich Carbinole, Ketone und Alkylbenzole bilden. Andererseits ist bereits durch eine grosse Zahl von Untersuchungen festgestellt worden, dass auch die Grignard'schen Alkylmagnesiumverbindungen ähnliche Condensationen erleiden können. Die That-sache, dass mit Hülfe von Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung die gleichen Umsetzungen wie mit Phenylnatrium und Phenylmagnesiumbromid ausgeführt werden können, scheint mir die Nef-sche Hypothese²⁾ als zweifellos richtig zu erweisen; Letztere nimmt, wie bekannt, an, dass bei allen Reactionen, bei welchen Brombenzol und Natrium verwendet werden (Synthesen von Fittig, Frey³⁾, Kekulé und Wurtz), sich als Zwischenproduct Phenylnatrium bildet, das sich dann mit geeigneten anderen, in der Lösung vorhandenen Stoffen weiter umsetzt. Es stehen uns mithin nunmehr drei Wege zur Ausführung der oben angedeuteten Synthesen offen. Unter diesen

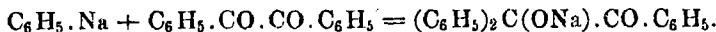
¹⁾ Amer. chem. Journ. 29, 588.

²⁾ Ann. d. Chem. 308, 281, 291.

³⁾ Diese Berichte 28, 2514 [1895].

bietet das Phenylnatrium vor dem Phenylmagnesiumbromid den Vortheil grösserer Reactionsfähigkeit; dies zeigt sich z. B. darin, dass es sich — im Gegensatz zum Phenylmagnesiumbromid — auch mit Alkylhaloäden zur Umsetzung bringen lässt.

Wie ich bereits nachgewiesen habe¹⁾, reagirt Phenylnatrium mit Benzil unter Bildung von Phenylbenzoöin:



In der Zwischenzeit ausgeführte Versuche haben mir nun gezeigt, dass auch Phenyl- und α -Naphtyl-Magnesiumbromid in gleicher Weise auf das genannte Diketon einwirken und hierbei mit vortrefflichen Ausbeuten Phenyl- bzw. α -Naphtyl-Benzoöin liefern. Ich hoffe, dass auf analogem Wege aus Alkylmagnesiumbromiden und Benzilsäure-Chlorid (-Ester) auch die *unsymm.* Aethanolone, $(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$, erhältlich sein werden.

In der Klasse der Trialkylglycole (II) war bisher nur das Triphenylderivat bekannt, das nach dem Verfahren von Gardeur²⁾ allerdings nur schwierig zugänglich ist. Ich habe nun mehr gefunden, dass Phenyl-, *p*-Tolyl- und α -Naphtyl-Magnesiumbromid sich sehr leicht mit Benzoöin umsetzen und hierbei die entsprechenden Trialkylglycole, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, liefern. Die bei diesen Reactionen, wie auch bei der Einwirkung von noch anderen Alkylmagnesiumbromiden auf Benzoöin, Anisoëin, Cuminoëin und Dimethylbenzoëin entstehenden Producte bin ich im Begriffe eingehender zu untersuchen.

Die beiden einzigen, bisher gangbaren Wege zur Darstellung von Pinakonen sind 1. die Reduction von Ketonen und 2. die Einwirkung von Natrium auf Ketone³⁾. Es hat sich nun herausgestellt, dass die *symm.* Pinakone, $(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$, sehr leicht durch Einwirkung von Alkylmagnesiumbromiden auf 1.2-Diketone, wie z. B. Benzil, erhältlich sind. Die *unsymm.* Pinakone $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$ und $(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}'')$ werden sich wahrscheinlich durch Umsetzung der weiter oben erwähnten Trialkyläthanolone mit Natrium- bzw. Brommagnesium-Alkylen synthetisiren lassen. *Unsymm.* Pinakone der Typen $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{R}')_2$ und $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{R}')(\text{R}'')$ dürften sich dagegen aus Alkylmagnesiumbromiden und den Homologen des Benzilsäure-Chlorids (-Esters) bereiten lassen.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 29, 597.

²⁾ Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34, 67; Chem. Centralbl. 1897, II, 662.

³⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 29, 604; Nef, Ann. d. Chem. 308, 288—292; Beckmann und Paul, Ann. d. Chem. 266, 9.

Ich habe bereits¹⁾ gefunden, dass verschiedene Carbinole $R_3C.OH$, $(R')R_2C.OH$ und $(R)(R')(R'')C.OH$ leicht durch Behandeln geeigneter Ketone (einfacher oder gemischter) mit den entsprechenden Natrium- oder Brommagnesium-Alkylen gewonnen werden können.

Mit der Ausdehnung der oben skizzirten Reactionen auf die Darstellung weiterer Homologen der namhaft gemachten Körperklassen bin ich zur Zeit beschäftigt.

Experimenteller Theil.

Triphenyl-carbinol, $(C_6H_5)_3C.OH$.

Diese Substanz habe ich bereits²⁾ durch Einwirkung von Phenylnatrium auf Benzophenon, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäthylester und Benzoësäureäthylester synthetisch dargestellt. Ich habe nun mehr beobachtet, dass man den gleichen Körper auch aus Benzophenon und Phenylmagnesiumbromid erhalten kann, wenn man wie folgt arbeitet:

Zu einer aus 5.0 g Brombenzol bereiteten Phenylmagnesiumbromid-Lösung fügt man 5.5 g festes Benzophenon und kocht das Gemisch $\frac{1}{2}$ Std. am Rückflusskühler. Die Lösung wird dann in kalte, in einem Scheidetrichter befindliche Schwefelsäure eingegossen und gut durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung hinterlässt hierauf beim Abdestilliren als Rückstand 7.6 g Triphenylcarbinol. Aus Alkohol und Ligroin umkrystallisiert, schmolz das Präparat bei 160—161° und erniedrigte diesen Schmelzpunkt nicht, als auf anderem Wege dargestelltes Carbinol zugemischt wurde.

Bei einem anderen Versuch wurden die oben angegebenen Mengen von Brombenzol, Benzophenon und Magnesium in Aether gekocht. Die Reaction erforderte in diesem Fall zu ihrer Vollendung erheblich mehr Zeit, nämlich ungefähr 12 Stdn. Als die resultirende Lösung wie oben angegeben weiter behandelt wurde, ergaben sich 6.6 g Triphenylcarbinol vom Schmp. 158°.

0.1506 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0827 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.62, H 6.21.

Gef. • 87.22, • 6.10.

Diphenyl- α -naphtyl-carbinol, $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C.OH$.

Diese Verbindung ist bereits³⁾ durch Umsetzung von α -Naphtylphenyl-keton mit Brombenzol und Natrium, sowie durch Einwirkung von α -Naphtylbromid und Natrium auf Benzophenon dargestellt worden. Ich habe sie nun mehr auch aus Phenylmagnesiumbromid und α -Naphtyl-phenyl-keton, bezw. aus α -Naphtylmagnesiumbromid und Benzophenon gewonnen.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 29, 594 ff.; diese Berichte 37, 627 [1904].

²⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 29, 594 ff.

³⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 29, 602; diese Berichte 37, 627 [1904].

10 g α -Naphtyl-phenyl-keton, 8 g Brombenzol und 3 g dünner Natrium-draht wurden in einen 75 ccm absoluten Aether enthaltenden Kolben gebracht; dann wurde das Gefäss verschlossen und 3 Tage geschüttelt. Schliesslich wurde die ätherische Lösung in kalte, verdünnte Salzsäure eingetragen, gut durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Als der Aether nunmehr abdestillirt und der Rückstand in heissem Ligroin gelöst wurde, schieden sich nach dem Abkühlen sehr langsam harte, büschelförmig angeordnete Krystalle ab, welche nach nochmaligem Umlösen aus Ligroin bei 136° schmolzen. Die Ausbeute betrug 5.4 g. Beim Zerdrücken mit dem Spatel auf einem Thonscherbe zeigen die Krystalle starke magnetische Eigenschaften: einige bleiben an dem Spatel haften, während der Rest nach allen Richtungen aus einander stäubt.

Bei einem zweiten Versuch wurden 5 g α -Naphtyl-phenyl-keton mit der aus 5 g Brombenzol bereiteten Phenylmagnesiumbromidlösung $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Dann wurde die Lösung in kalte, verdünnte Salzsäure eingetragen, die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und der beim Verdampfen hinterbleibende Rückstand destillirt. Bei 400° und darüber ging ein Öl über, das allmähliche erstarrte. Durch Umkrystallisiren dieses Productes aus Ligroin ergaben sich 3.5 g Diphenyl- α -naphtyl-carbinol vom Schmp. 133°. Nach dem Mischen mit einer Probe des völlig reinen Körpers stieg der Schmelzpunkt auf 134—135°. Das Präparat wies die oben angegebenen charakteristischen Eigenschaften auf, sodass an der Identität der auf den beiden Wegen gewonnenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

3.5 g Benzophenon wurden zu einer aus 5 g α -Bromnapthalin hergestellten Lösung von α -Naphtylmagnesiumbromid hinzugefügt und damit 2 Stunden gekocht. Die Lösung wurde dann wie in den früheren Fällen weiter verarbeitet, der Rückstand jedoch mit Wasserdampf behandelt, wodurch als Nebenproduct entstandenes Napthalin leicht entfernt werden konnte. Ausbeute: 3.5 g Diphenyl- α -naphtyl-carbinol vom Schmp. 133° und den bekannten Eigenschaften.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Alkohol¹⁾ geht das Carbinol in Diphenyl- α -naphtyl-methan vom Schmp. 150° über. Löst man das Carbinol in concentrirter Schwefelsäure²⁾, in Eisessig + Salzsäure oder in concentrirter Salpetersäure, so erhält man eine tief blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Eine Mischung von concentrirter Schwefel- und Salpeter-Säure färbt die Substanz dagegen tief roth. Auf Zusatz von Wasser verschwinden alle diese Färbungen wieder. Als man 0.1 g Carbinol in 3 ccm concentrirter Schwefelsäure löste und dann auf — 15° abkühlte, fiel kein Niederschlag aus; durch Zufügen von Wasser liessen sich aus der hierbei wieder völlig farblos werdenden Flüssigkeit 0.095 g bei 133—136° schmelzendes Carbinol wiedergewinnen.

0.1454 g Sbst.: 0.4739 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₂₃H₁₈O. Ber. C 88.98, H 5.86.

Gef. » 88.90, » 5.95.

¹⁾ Acree, diese Berichte 37, 617 [1904]. ²⁾ l. c., S. 625.

Phenyl- α -naphyl-carbinol, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)CH.OH$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung¹⁾ wurde eine ätherische Lösung von 5 g Benzaldehyd zu der α -Naphylmagnesiumbromidlösung aus 5 g α -Bromnaphtalin hinzugefügt. Nach stürmischem Verlauf der Reaction schied sich in der ätherischen Flüssigkeit ein weisser Niederschlag ab. Das Gemisch wurde in kalte, verdünnte Salzsäure eingegossen, gut durchgeschüttelt und die ätherische Schicht mit Wasserdampf behandelt. Nachdem so der Rest des Benzaldehyds, sowie als Nebenproduct entstandenes Naphtalin entfernt waren, wurde der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem, bei 85—86° schmelzendem Carbinol betrug 1 g. Werden auch nur Spuren dieses Carbinols in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so zeigt sich eine tief violette Färbung, welche jedoch durch Zufügen von Wasser schnell wieder zum Verschwinden zu bringen ist. Das Carbinol kann seiner Benzollösung durch kurzes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entzogen werden.

0.1565 g Sbst.: 0.4994 g CO_2 , 0.0847 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O$. Ber. C 87.18, H 6.18.

Gef. » 87.03, » 6.01.

asymm. Phenyl- α -naphyl-äthylen, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C:CH_2$.

Man fügte 3 g Phenyl- α -naphyl-keton zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumbromid (aus 5 g Jodmethyl) hinzu und kochte das Gemisch 3 Stunden. Hierauf wurde die Lösung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet, das Solvens abgedampft und der Rückstand destillirt. Das Product ging hierbei nahezu vollständig bei 350—355° über und wurde dann sofort fest. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff schmolz nach zweimaligem Umkristallisiren aus Alkohol bei 60°. In concentrirter Schwefelsäure löste er sich mit tief rother Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwand. Die Gegenwart der Aethylen-doppelbindung wird durch die Beobachtung erwiesen, dass die Verbindung leicht Brom aufnimmt.

0.1503 g Sbst.: 0.5166 g CO_2 , 0.0825 g H_2O .

$C_{18}H_{14}$. Ber. C 93.87, H 6.14.

Gef. » 93.74, » 6.10.

**asymm. 1-Phenyl-1- α -naphyl-2-brom-äthylen,
 $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C:CH.Br$.**

Wird 1 g Phenyl- α -naphyl-äthylen in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.7 g Brom in dem gleichen Solvens vermischt, so

¹⁾ Acree, diese Berichte 37, 628 [1904]; Lehne, diese Berichte 13, 359 [1880].

zeigt sich sofort eine Entwicklung von Bromwasserstoff. Nachdem das Chloroform abdestillirt worden war, ging der Rückstand unter 15 mm Druck zwischen 240° und 260° als helles, nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel über. Die Ausbeute betrug 1.25 g.

0.3001 g Sbst.: 0.1934 g Ag Br.

$C_{18}H_{13}Br$. Ber. Br 25.86. Gef. Br 27.43.

Einwirkung von Natrium auf Phenylmagnesiumbromid.

Der Versuch wurde in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen könnte, Phenylmagnesiumbromid (und seine Homologen) auf diesem Wege in Phenylnatrium (bezw. Natriumaryle) überzuführen. Das bisherige Ergebniss war jedoch, dass günstigsten Falles nur sehr kleine Mengen Phenylnatrium entstehen; die Bemühungen in dieser Richtung sollen aber noch fortgesetzt werden.

Phenylmagnesiumbromid (aus 25 g Brombenzol) wurde in Xyloolösung mit 7.5 g dünnem Natriumdraht 6 Stdn. gekocht. Hierbei verwandelte sich das Metall allmählich in ein braun-blaues Pulver. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde trocknes Kohlendioxyd in die Lösung eingeleitet, damit etwa entstandenes Phenylnatrium in benzoësaures Natrium überging. Die Lösung erhitzte sich hierbei stark. Nach dem Zufügen von Aether wurde das Ganze in einen Scheidetrichter eingegossen, der kalte, verdünnte Salzsäure enthielt, und gut durchgeschüttelt. Hierauf wurde die ätherische Schicht mit Soda extrahirt. Als die alkalische Lösung dann mit Salzsäure angesäuert wurde, ergaben sich 1.5 g Benzoësäure vom Schmp. 119°. Schliesslich wurde die Aether-Xylool-Lösung destillirt. Bei ungefähr 250—260° gingen 1.2 g Diphenyl über, das allmählich erstarrte. Nach dem Waschen mit kaltem Ligroin schmolz der Kohlenwasserstoff bei 69—70° und erniedrigte diesen Schmelzpunkt nicht, als er mit reinem Diphenyl von Kahlbaum vermischt wurde. Der Rückstand im Destillirkölbchen erstarrte rasch und lieferte beim Umkrystallisiren aus Ligroin 2.5 g Triphenyl-carbinol vom Schmp. 158—159°.

0.1639 g Sbst.: 0.5260 g CO_2 , 0.0916 g H_2O .

$C_{19}H_{16}O$. Ber. C 87.62, H 6.21.

Gef. « 87.53, « 6.21.

Phenyl-benzoïn, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.C_6H_5$.

Diese Verbindung ist bereits auf verschiedenen Wegen gewonnen worden. Z. B. erhielt sie Acree¹⁾ durch Umsetzung von Benzil mit Phenylnatrium, jedoch war die Ausbeute bei dieser Reaction nicht ganz zufriedenstellend. In nahezu quantitativer Menge lässt sich der

¹⁾ Amer. chem Journ. 29, 597.

gleiche Körper aus Benzil und Phenylmagnesiumbromid synthetisiren.

Zu 8 g Benzil, die in 50 ccm absolutem Aether gelöst waren, wurde unter ständigem Schütteln die aus 7.5 g Brombenzol bereitete, ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid hinzugefügt. Hierbei fiel sofort das Brommagnesiumsalz des Phenylbenzoins als Niederschlag aus. Da die Reaction sehr heftig einsetzte, wurde anfangs in einer Kältemischung gekühlt, schliesslich jedoch 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach beendigter Umsetzung wurde der Niederschlag schnell unter vermindertem Druck abfiltrirt, wobei das überschüssige Benzil im Aether gelöst blieb. Alsdann wurde die Magnesiumdoppelverbindung in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen und das Ganze, nach Zugabe von Aether, gründlich durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Aetherschicht wurde durch Abdestilliren vom Solvens befreit und der Rückstand in heissem Ligroin aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisierte dann das Phenylbenzoin grösstenteils aus. Der im Ligroin verbleibende Rest liess sich durch Einengen der Lösung gewinnen. Im Ganzen wurden so 10 g Phenylbenzoin vom Schmp. 87–88° erhalten, während die theoretische Ausbeute 11.4 g sein würde.

Biltz¹⁾ bat angegeben, dass sich bei kurzem Kochen von Phenylbenzoin mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol Triphenyl-vinylalkohol bildet. Mir ist es jedoch nicht gelungen, die bezeichnete Substanz auf diesem Wege zu erhalten. Ich habe 1 g Phenylbenzoin mit 1 Mol.-Gew. Zinnchlorür und 2 Mol.-Gew. Salzsäure 6 Stunden in Alkohol erhitzt; als ich dann die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnte, fiel das Phenylbenzoin vollständig wieder aus. Es schmolz bei 85–86°, während nach dem Zumischen einer Probe der völlig reinen Substanz bei 86–87° Verflüssigung eintrat. Bei kurzem Erhitzen mit 3 Theilen 25-proc. methylalkoholischem Kali schied sich Kaliumbenzoat ab. Aus dem alkoholischen Filtrat fiel auf Wasserzusatz Benzhydrol²⁾ aus. Letzteres gab mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrote Färbung und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 67°.

0.1505 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.0756 g H₂O.
 $C_{20}H_{16}O_2$. Ber. C 83.28, H 5.60.
 Gef. « 82.70, « 5.58.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-benzoin.

Dieser Versuch wurde behufs Prüfung der Frage unternommen, ob es gelingen würde, durch Einwirkung von Arylmagnesiumbromiden auf das Phenylbenzoin zu Pinakonen vom Typus (C₆H₅)₂C(OH).C(OH)(C₆H₅)(Ar) zu gelangen. Da sich bei Anwendung von Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 32, 650 [1899].

²⁾ Vergl. Acree, Amer. chem. Journ. 21, 598.

magnesiumbromid Benzpinakon, $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$, bildete, so darf man wohl annehmen, dass es auf diesem Wege gelingen wird, auch weitere analoge Pinakone zu synthetisiren.

1 g Phenylbenzoin wurde zu der ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 2.5 g Brombenzol hinzugefügt und das Gemisch 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Zerlegen des Productes mit kalter verdünnter Salzsäure, Trocknen der ätherischen Schicht mit Natriumsulfat, Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus wenig Alkohol wurden 0.5 g bei 185° schmelzenden Benzpinakons erhalten. Bei einem zweiten Versuch mit 1 g Phenylbenzoin und 10 g Brombenzol war die Ausbeute noch etwas geringer (0.4 g). Die so gewonnene Substanzprobe schmolz für sich bei 183° und im Gemisch mit der anderen bei $183-185^{\circ}$.

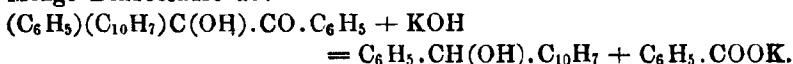
Da die theoretische Ausbeute an Benzpinakon 1.86 g sein sollte, haben die beiden geschilderten Versuche mithin nur etwa 25 pCt. dieses Betrages ergeben. Dies kannu daran liegen, dass das Phenylbenzoin sich nur unvollständig in dem gewünschten Sinne umsetzt; möglicherweise entstehen bei dieser Reaction aber auch Zersetzungspoducte noch unbekannter Art. Da Benzil und ebenso auch der Benzilsäuremethylester auf Phenylmagnesiumbromid leicht einwirken und ausgezeichnete Ausbeuten an Benzpinakon liefern (vergl. weiter unten), ist es allerdings noch nicht klar, weshalb gerade beim Phenylbenzoin das Ergebniss ein so wenig günstiges ist. Die oben erwähnte Reaction soll deshalb in nächster Zeit nochmals gründlich studirt werden.

α -Naphtyl-benzoin, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)C(OH).CO.C_6H_5$.

7 g Benzil wurden zu der ätherischen α -Naphtylmagnesiumbromidlösung aus 15 g α -Bromnaphtalin hinzugegeben. Nach 2-stündigem Kochen am Rückflusskühler wurde die Lösung mit kalter verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, der Aether mit Natriumsulfat getrocknet, abdestillirt und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Die sich allmählich ausscheidende Substanz wurde zweimal aus Alkohol umgelöst und schmolz dann bei $132-133^{\circ}$. Die Ausbeute betrug 3 g.

Als das α -Naphtyl-benzoin mit alkoholischem Kali wenige Minuten erhitzt wurde, entstand ein Niederschlag von Kaliumbenzoat, während sich aus dem Filtrat durch Zufügen von Wasser Phenyl- α -naphtyl-carbinol fällen liess. Letzteres schmolz auch im Gemisch mit einer auf anderem Wege bereiteten Probe bei $85-86^{\circ}$ und gab mit concentrirter Schwefelsäure die charakteristische tiefe Violettfärbung.

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates schied sich eine kleine Menge Benzoësäure ab:



Wird α -Naphtyl-benzoön zu heißer Schwefelsäure hinzugegeben, so zeigt sich die oben erwähnte violette Färbung ebenfalls — ein Beweis, dass die Säure die gleiche Spaltung hervorruft, wie sie soeben für die Einwirkung des Alkalis formulirt wurde.

0.1300 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₂. Ber. C 85.16, H 5.38.

Gef. » 84.67, » 5.60.

Benzpinakon, (C₆H₅)₂C(OH).C(OH)(C₆H₅)₂¹⁾.

Eine Lösung von 3 g Benzil in 40 ccm Aether wurde zu einer kalten, aus 5 g Brombenzol hergestellten Lösung von Phenylmagnesiumbromid hinzugefügt. Nachdem das Gemisch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht hatte, wurde es mit kalter verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht hinterliess nach dem Verjagen des Lösungsmittels einen Rückstand, welcher beim Umlösen aus Alkohol 5 g reines Benzpinakon vom Schmp. 187° ergab. Bei wiederholten Versuchen war das Resultat nahezu das gleiche. Ich bin der Ansicht, dass dieses Verfahren zur Zeit der geeignetste Weg für die Darstellung des Benzpinakons ist.

0.1523 g Sbst.: 0.4716 g CO₂, 0.0818 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.20, H 6.07.

Gef. » 84.45, » 5.97.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzilsäuremethylester: Bildung von Benzpinakon.

Der Versuch wurde in der Absicht unternommen, festzustellen, ob der Benzilsäuremethylester sich leicht mit Arylmagnesiumbromiden umsetzt oder nicht. War die Reaction gut durchführbar, so müsste sie für die Synthese verschiedener, bisher noch unbekannter Trialkyloxylketone, R₂C(OH).CO.R', und unsymm. Pinakone, R₂C(OH).C(OH)R'₂, verwendbar sein. Mit Hilfe der erwähnten Aethanolone sollte dann auch die Darstellung von (bisher ebenfalls unbekannten) unsymm. Pinakonen des Typus R₂C(OH).C(OH)(R')(R'') möglich sein.

1.0 g Benzilsäuremethylester wurden zu der ätherischen, aus 5 g Brombenzol hergestellten Phenylmagnesiumbromid-Lösung hinzugefügt. Nach 1-stündigem Kochen blieb das Gemisch über Nacht stehen, dann wurde es mit kalter verdünnter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt. Der Rückstand aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen 1.3 g Substanz zeigten den Schmp. 186—187°, welcher durch Zumischen von reinem Benzpinakon nicht verändert wurde.

¹⁾ vergl. Acree, Amer. chem. Journ. 29, 606.

Wie ich des weiteren festgestellt habe, reagirt der Benzilsäure-methylester auch leicht mit *α*-Naphtyl- und *p*-Tolyl-Magnesiumbromid.

0.1634 g Sbst: 0.5086 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.20, H 6.07.

Gef. » 84.89, » 6.06.

symm. Diphenyl-di-p-tolyl-pinakon,

(C₆H₅)(CH₃.C₆H₄)C(OH).C(OH)(C₆H₅)(C₆H₄.CH₃).

Zur Gewinnung dieser schon bekannten Verbindung¹⁾ habe ich 2.5 g Benzil zu einer aus 6 g *p*-Bromtoluol bereiteten ätherischen *p*-Tolyl-Magnesiumbromidlösung hinzugefügt und das Gemisch 2 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Das in der schon mehrfach angegebenen Weise durch Zerlegen der Magnesiumverbindung mit verd. Schwefelsäure und Abdestilliren der Aether isolirte Rohproduct wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so 2.5 g des reinen, bei 163—164° schmelzenden Pinakons, welches mit conc. Schwefelsäure eine schmutzig-violett Färbung gab.

0.1730 g Sbst.: 0.5387 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₂. Ber. C 85.22, H 6.66.

Gef. » 84.93, » 6.70.

Triphenyl-glykol, (C₆H₅)₂C(OH).CH(OH).C₆H₅.

Diese Verbindung, welche der einzige, bisher bekannt gewordene Vertreter der Triarylglykole ist, wurde von Gardeur durch Reduktion von Phenylbenzoin dargestellt. Ich habe gefunden, dass man diesen Körper (wie auch seine Homologen) weit leichter durch Umsetzung von Benzoin mit Arylmagnesiumbromiden gewinnen kann. Auch lässt sich diese Reaction auf Anisoin, Cuminoin und ähnliche Verbindungen übertragen. Da das Triphenylglykol leicht in Triphenylvinylalkohol umgewandelt werden kann, so hoffe ich, auch die entsprechenden Trialkyl-vinylalkohole aus den soeben erwähnten Trialkylglykolen zu gewinnen.

Zu der aus 17 g Brombenzol bereiteten Phenylmagnesiumbromid-Lösung wurde die einem 1/2 Mol.-Gew. entsprechende Menge Benzoin hinzugegeben und das Gemisch 1 Stde. gekocht. Hierauf wurde mit kalter verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Während der letzteren Operation begann die Substanz bereits sich abzuscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich 6 g reinen Triphenylglykols vom Schmp. 163—165°. Die Substanz färbt conc. Schwefelsäure schwach roth und reducirt siedende Fehling'sche Lösung nicht. In Aether und Alkohol ist sie nur mäfsig

¹⁾ Thörner und Zincke, diese Berichte 10, 1476 [1877].

löslich; besser löst sie sich in Chloroform, während sie in Wasser praktisch unlöslich ist.

0.1744 g Sbst.: 0.5262 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.70, H 6.26.

Gef. » 82.29, » 6.24.

Triphenylglykol (zweite Synthese).

Der folgende Versuch wurde ausgeführt behufs Feststellung, ob Mandelsäureester mit Alkylmagnesiumbromiden reagiren: Mandelsäuremethylester (3 g) wurde zu der ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 11 g Brombenzol erhalten) zugegeben und die Mischung 2 Stunden lang gekocht. Als das Reactionsgemisch darauf ebenso behandelt wurde wie in der voranstehenden Synthese angegeben ist, wurden 4 g Triphenylglykol vom Schmp. 167° erhalten. Beim Mischen dieses Productes mit einer Probe der nach der weiter oben beschriebenen Methode bereiteten Substanz wurde der Schmelzpunkt nicht wesentlich erniedrigt.

Der Körper erwies sich auch in seinen übrigen Eigenschaften als völlig identisch mit dem zuerst erhaltenen Triphenylglykol.

0.1520 g Sbst.: 0.4570 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.70, H 6.26.

Gef. » 82.00, » 6.21.

Da ich ferner beobachtet habe, dass Mandelsäuremethylester auch mit *p*-Tolyl- und α -Naphtyl-Magnesiumbromid ohne Schwierigkeit reagirt, hoffe ich, auf diesem Wege noch verschiedene andere Aethanole vom Typus C₆H₅.CH(OH).CO.R, sowie Glykole der Form C₆H₅.CH(OH).C(OH)R₂ erhalten zu können. Auch sollen einige Homologe des Mandelsäureesters der gleichen Reaction unterworfen werden.

Diphenyl-*p*-tolyl-glykol, (C₆H₅)(CH₃.C₆H₄)C(OH).CH(OH).C₆H₅.

4 g Benzoin wurden mit der ätherischen *p*-Tolylmagnesiumbromid-Lösung aus 10 g *p*-Bromtoluol einige Zeit gekocht und das Product dann in gewohnter Weise aufgearbeitet. Beim Umkrystallisiren des Rückstandes der Aetherlösung aus Alkohol schieden sich 4 g reines Diphenyl-*p*-tolyl-glykol ab. Die bei 168° schmelzende Substanz ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, löst sich aber schwerer in kaltem Alkohol und in Aether; in Wasser ist sie ganz unlöslich.

0.1910 g Sbst.: 0.5784 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.84, H 6.64.

Gef. » 82.59, » 6.69.

Diphenyl- α -naphyl-glykol,
 $(C_{10}H_7)(C_6H_5)C(OH).CH(OH)(C_6H_5)$.

4 g Benzoïn wurden in die ätherische α -Naphylmagnesiumbromid-Lösung aus 10 g α -Bromnaphtalin eingetragen; nach 3-stündigem Erhitzen wurde das Gemisch in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und gut durchgeschüttelt. Hierauf wurden der Aether und als Nebenproduct entstandenes Naphtalin im Wasserdampfstrom abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 5 g an reinem, bei 198° schmelzendem Glykol. Die in Wasser unlösliche Substanz ist auch in kaltem Alkohol und Aether nicht gerade leicht löslich.

0.1561 g Sbst.: 0.4831 g CO₂, 0.0859 g H₂O.
 $C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 84.66, H 5.94.
 Gef. » 84.40, » 6.11.

I. Chem. Institut der Universität Berlin. 14. März 1904.

413. S. F. Acree:

Ueber die Esterifcierung der Benzilsäure und der Mandelsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. April 1904.)

Zur Fortführung meiner synthetischen Arbeiten über Pinakone, Trialkylglykole und Trialkyläthanolone¹⁾ bedürfte ich grösserer Mengen von Benzilsäure- und Mandelsäure-Estern.

Jena²⁾, wie auch Bickel³⁾ haben angegeben, dass Benzilsäure mittels alkoholischer Salzsäure verestert werden kann; Klinger und Standke⁴⁾ bestreiten jedoch die Richtigkeit dieser Angabe. Letztgenannte Chemiker haben aber die Benzilsäureester durch Behandeln des Kaliumsalzes der Säure mit den entsprechenden Alkyljodiden darstellen können. Der Methyl- und Aethyl-Ester der Mandelsäure sind von Breuer und Zincke⁵⁾, sowie Rupe⁶⁾ durch Umsetzung von mandelsaurem Silber mit Methyl- und Aethyl-Jodid bereitet worden.

Da die Darstellung von Estern durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Silber- oder Kalium-Salze organischer Säuren eine sowohl kostspielige, als auch unbequeme Operation ist, sah ich mich gezwungen, nach einem anderen Verfahren zur Esterifcierung der in Rede

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mittheilung.

²⁾ Ann. d. Chem. 155, 82. ³⁾ Diese Berichte 22, 1537 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1211 [1889]. ⁵⁾ Diese Berichte 13, 636 [1880].

⁶⁾ Diese Berichte 28, 259 [1895].