

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].

stehenden Säuren zu suchen. Hierbei fand ich, dass sich die Benzilsäure, obwohl sie von verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, nach der bekannten E. Fischer'schen Esterificirungsmethode¹⁾ durch Kochen mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure bezw. durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ihre alkoholiache Lösung ohne Schwierigkeit esterificiren lässt. Analog verhält sich auch die Mandelsäure. Nach dieser Methode habe ich die Methyl-, Aethyl-, *n*-Propyl- und *t*-Amyl-Ester der Benzilsäure, ferner auch den Methylester der Mandelsäure leicht erhalten können. Diese Verbindungen destilliren unter verminderter Druck unzersetzt und besitzen in der Wärme einen angenehmen Geruch. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Säuren regeneriren. Da Analysen der erwähnten Ester bisher in der Literatur noch nicht vorhanden sind, theile ich die von mir erhaltenen Zahlen im Folgenden ebenfalls mit.

Ich beabsichtige, die Anwendbarkeit der skizzirten Esterificirungsmethode auch bei anderen Oxysäuren von gleichem Typus zu erproben.

Experimentelles.

Benzilsäure-methylester, $(C_6H_5)_2C(OH).COOCH_3$ ²⁾.

5 g Benzilsäure wurden in 100 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. An den Stellen, an welchen die Säure mit der Lösung in Berührung kam, zeigte sich stets eine rothe Färbung, welche jedoch sofort wieder verschwand, als das Gemisch gut durchgeschüttelt wurde. Nachdem die Lösung 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht hatte, wurde der grössere Theil des Alkohols abdestillirt und die hinterbleibende Flüssigkeit mit einem Ueberschuss trockner Soda neutralisiert. Hierauf wurde mit 3 Vol. Wasser verdünnt und gut gekühlt; der zuerst als Oel ausfallende Ester erstarrte dann rasch. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz er bei 73°. An Stelle der sich zu 5.3 g berechnenden theoretischen Ausbeute wurden 5.2 g Ester erhalten.

Bei einem anderen Versuch wurden 20 g Benzilsäure in 150 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und mit 7 ccm concentrirter Schwefelsäure 6 Stunden gekocht. Erhalten wurden 20.7 g trockner Ester, d. h. 97.6 pCt. der theoretischen Ausbeute.

¹⁾ E. Fischer und Speier, diese Berichte 28, 3252 [1895].

²⁾ Klinger, Standke, diese Berichte 22, 1211 [1889]; Bickel, diese Berichte 22, 1537 [1889].

Die Substanz löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für Benzilsäure charakteristischen Rothfärbung.

0.1616 g Sbst.: 0.4396 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.34, H 5.84.

Gef. » 74.19, » 5.86.

Benzilsäure-äthylester, (C₆H₅)₂C(OH).COOC₂H₅¹⁾.

5 g Benzilsäure wurden in 77 g Aethylalkohol gelöst und 3.35 g gasförmiger Salzsäure eingeleitet. Nach 9-stündigem Kochen wurde der grössere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rest mit trockner Soda neutralisiert. Der beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Ester wurde in Aether aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat gut getrocknet, das Solvens abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. So wurden 5 g unter 21 mm Druck bei 201° siedenden Esters erhalten — eine Ausbeute, die 89 pCt. der Theorie entspricht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich auch diese Verbindung mit rother Färbung.

0.2295 g Sbst.: 0.6298 g CO₂, 0.1336 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 74.94, H 6.31.

Gef. » 74.84, » 6.47.

Benzilsäure-n-propylester, (C₆H₅)₂C(OH).COOC₃H₇.

5 g Benzilsäure wurden mit 75 g n-Propylalkohol und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskübler gekocht. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Soda neutralisiert, das Gemisch mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und schliesslich das Lösungsmittel nebst einem Theil des Alkohols abdestillirt. Behufs Entfernung der noch vorhandenen Alkoholreste wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt; danu wurde in Aether gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der Druck schwankte hierbei beträchtlich; doch ging unter 35 mm der Ester bei ca. 220° über. Die Ausbeute an diesem Präparat betrug 5 g oder 84.5 pCt. der Theorie. In der Wärme besitzt der Ester einen sehr angenehmen Geruch.

Als 1 g dieses Esters im Reagensglase mit 2 ccm 25-prozentigem methylalkoholischem Kali erhitzt wurde, schied sich ein Niederschlag von benzilsaurem Kalium aus, der nach dem Abfiltriren und Trocknen 0.80 g wog. Durch Lösen in Wasser und Zufügen von Salzsäure lieferte er Benzilsäure, deren Gewicht nach dem Abfiltriren und Trocknen 0.57 g betrug. Das Product schmolz bei 150° und erniedrigte diesen Schmelzpunkt nicht, als reine Benzilsäure (von Kahl-

¹⁾ Klinger, Standke, l. c.; Bickel, l. c.

baum) zugemischt wurde; es zeigte ferner die charakteristische Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure.

0.1040 g der durch Verseifen des *n*-Propylesters gewonnenen Benzilsäure erforderten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphthalein 4.54 ccm n_{10} -KOH; berechnet 4.56 ccm. In concentrirter Schwefelsäure löst sich auch der Benzilsäure-*n*-propylester mit tief rother Farbe.

0.1623 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 75.50, H 6.73.

Gef. » 75.17, » 7.06.

Benzilsäure-isoamylester, (C₆H₅)₂C(OH).COOC₆H₁₁.

Eine Lösung von 5 g Benzilsäure in 90 g Isoamylalkohol + 5 ccm concentrirter Schwefelsäure wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 6 Stunden erwärmt; dann wurde der Alkohol so weit als möglich abdestillirt und der Ester, wie beim Propylderivat beschrieben, isolirt. Die Ausbeute betrug 4.8 g (= 73.4 pCt. der Theorie) an unter 26 mm Druck bei 230—232° siedendem Product. Die sehr angenehm riechende Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit rother Farbe.

0.2294 g Sbst.: 0.6470 g CO₂, 0.1664 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₃. Ber. C 76.46, H 7.45.

Gef. » 76.92, » 7.96.

Durch Verseifen von 1 g dieses Esters mit alkoholischem Kali, Abfiltriren des sich ausscheidenden Kaliumsalzes und Zerlegen desselben mit Salzsäure wurden 0.4 g Benzilsäure erhalten, die bei 150° schmolz und die bekannten Eigenschaften dieser Säure aufwies.

0.1079 g dieser Benzilsäure erforderten, bei Gegenwart von Phenolphthalein, 4.70 ccm n_{10} -KOH; ber. 4.78 ccm.

Mandelsäure-methylester, C₆H₅.CH(OH).COOCH₃¹⁾.

Eine Lösung von 20 g Mandelsäure in 150 ccm absolutem Methylalkohol wurde nach Zugabe von 7 ccm concentrirter Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Danach wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt, die hinterbleibende Lösung mit Soda neutralisiert und mit Wasser verdünnt. Der hierbei in öliger Form ausfallende Methylester wurde in Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Als der Rückstand der ätherischen Lösung im Vacuum destilliert wurde, gingen unter 20 mm Druck bei 144° 15 g reinen Mandelsäuremethylesters über, welcher bald erstarrte. Ohne weitere Reinigung schmolz

¹⁾ Breuer und Zincke, diese Berichte 13, 636 [1880]; Rupe, diese Berichte 28, 259 [1895].

das Product unzersetzt bei 58°, statt bei 52°, wie von Rupe angegeben. In der Wärme zeigt der Ester einen sehr angenehmen Geruch.

0.1528 g Subst.: 0.3641 g CO₂, 0.0820 g H₂O.
 C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.02, H 6.08.
 Gef. » 64.99, » 5.96.

Zur Verseifung wurden 2.6 g Substanz etwa 1 Stunde mit 5 ccm 25-procentigen methylalkoholischen Kalis gekocht, dann wurde der Alkohol verdampft und die klare, wässrige Lösung des Rückstandes mit Salzsäure angesäuert. Aether entzog dieser Flüssigkeit nahezu 2 g Mandelsäure, die sowohl für sich als im Gemisch mit einem Kahlbaum'schen Controllpräparat bei 118° schmolz.

0.1 g der durch Verseifen erhaltenen Säure brauchte bei Gegenwart von Phenolphthalein 6.62 ccm $\text{v}/_{10}$ -KOH, während sich 6.58 ccm berechnen.

Berlin, I. chem. Inst. der Universität; 11. April 1904.

414. H. Euler: Ueber Complexbildung. II. Pyridincomplexe. (Eingegangen am 25. Juni 1904.)

Feste complexe Verbindungen des Pyridins sind mit Salzen folgender Metalle dargestellt¹⁾: Calcium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Platin, Palladium, Silber, Gold²⁾, Blei, Kobalt, Nickel, Kupfer und Mangan. Dieselben enthalten 1—2 Moleküle Pyridin auf je ein Äquivalent Metall; hierbei ist von den Doppelsalzen, also von den Verbindungen zwischen Metallsalzen und Pyridinsalzen abgesehen.

Das chemische Verhalten zeigt, dass nicht alle von diesen Verbindungen in Lösung stabil sind. Genauere Resultate über die Beständigkeit der Pyridincomplexe liefert die vorliegende Mittheilung.

Die Stabilität der Complexe ist, wie in früheren Mittheilungen durch Constanten ausgedrückt. Wenn auch erinnert werden muss, dass denselben die der Formel

$$K = \frac{[\text{Me}][\text{Py}]^n}{[\text{MePy}_n]}$$

entsprechende einfache Bedeutung wohl nicht zukommt³⁾, so stellen diese Constanten doch quantitative Vergleichswerte dar, welche gegebenenfalls leicht umgerechnet werden können. Diese Constanten bezw. die Concentration der Metallionen sind wie früher aus Löslich-

¹⁾ Vergl. F. Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 256 [1898] und H. Grossmann, diese Berichte 37, 1253 [1904].

²⁾ Compt. rend. 136, 1557 [1903].

³⁾ s. Diese Berichte 37, 1711 [1904] u. ff.