

tung, ob die in den Aspirator entweichenden Gase noch gelb gefärbt sind, dient eine kleine Glaskugel, welche zwischen jenem und dem letzten Coaksthurm eingeschaltet ist.

Bei diesem Apparat kann man zunächst die Kammerkrystalle erzeugen, welche in wenigen Minuten die Innenwände der Kugeln überziehen und bei schwachem Luftzutritt durch Einleiten von Dampf wieder zerstört werden. Verstärkt man jetzt den Luftzug, so veranlasst man das frei gewordene Stickoxyd intensive Braunfärbung der Kammergase und man hat es vollständig in der Hand durch Drehen des Aspiratorhahns die Nachteile unrichtiger Mengenverhältnisse von Schwefligsäuregas und Luft experimentell zu erläutern, oder bei richtiger Regulirung den Process beliebig lange fortzusetzen, wobei die in den hinteren Coaksthurm eintretenden Gase noch gelblich gefärbt, die von hier entweichenden Gase aber farblos erscheinen müssen.

So zeigt der Versuch unter Anwendung eines übersichtlichen Apparats die Wirkung des Schwefelofens, des Denitrificators, der Bleikammern und des Gay-Lussac'schen Thurms und giebt dem Studirenden ein solches Bild der Fabrication, dass er beim Besuche einer Schwefelsäurefabrik sofort die einzelnen Vorrichtungen und deren zusammenhängende Wirkung ohne weitere Erläuterung verstehen wird.

In dem oben citirten Buche habe ich mich bemüht auch für einige andere wichtige Prozesse die Fabricationsmethode mit sehr einfachen Vorrichtungen experimentell wiederzugeben, so z. B. die Fabrication des Leuchtgases, das Rösten der Erze, die Arsenikgewinnung und so fort und bin entschieden der Ansicht, dass es nicht ganz ohne Nutzen ist, wenn man praktisch wichtige Reactionen bei chemischen Vorlesungen auch in einer der Wirklichkeit etwas entsprechenderen Form vorführt, sofern dies mit leicht zu handhabenden Apparaten geschehen kann, deren Construction einfach und übersichtlich ist.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnicums.

468. Wilh. Thörner: Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

II.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf p-Tolylphenylketon nach einander:

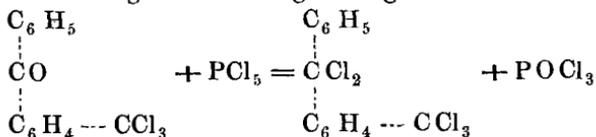
Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} C_6H_4 \text{---} CH_2Cl$

Para-Benzoylbenzylenchlorid $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} C_6H_4 \text{---} CHCl_2$

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 482.

Para-Benzoylbenzotrichlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CCl_3$ entstehen.

Behandelt man das zuletzt genannte p-Benzoylbenzotrichlorid unter Erwärmen mit einer berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so wird auch noch das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch zwei Chloratome ersetzt indem Phosphoroxychlorid gebildet wird und man gelangt so nach folgender Formelgleichung:



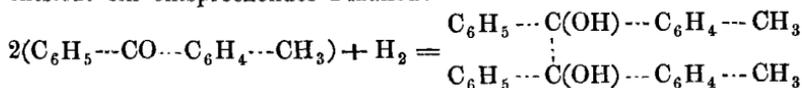
zu einem Ketonpentachlorid.

Dasselbe wird durch Auswaschen mit Eiswasser, Ausziehen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und stellt rechteckige, diagonalgestreifte, dünne, glänzend weisse Blättchen dar, die constant bei $79-80^\circ C$ schmelzen. Das Pentachlorid ist leicht löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff u. s. w., unlöslich in Wasser und nicht sublimirbar. Beim Kochen mit Alkali oder beim Behandeln mit Salpetersäure wird es zu p-Benzoylbenzoësäure oxydirt.

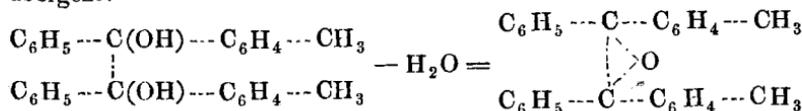
In der eingangs erwähnten Abhandlung theilte ich ferner mit, dass bei der Reduction des Para-Tolylphenylketons mit Zink und Salzsäure fast gleichzeitig zwei isomere Pinakoline gebildet werden und erlaube ich mir im Nachstehenden der Gesellschaft die Ergebnisse meiner Versuche zur Aufklärung dieser Isomerie in Kürze vorzulegen.

Besassen diese beiden Pinakoline wirklich eine chemisch verschiedene Constitution, so lag die Idee nahe, dass bei der Bildung derselben durch Reduction, des p-Tolylphenylketons eine Reaction in folgendem Sinne verlaufe.

Zuerst nehmen 2 Mol. Keton 2 Atome Wasserstoff auf und es entsteht ein entsprechendes Pinakon:



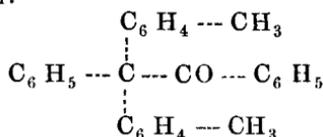
welches jedoch nur als Uebergangsprodukt auftritt und sofort unter Austritt von 1 Mol. Wasser ohne innere Umlagerung in das sich zuerst bildende, dem Pinakon nach analog constituirte α -Pinakolin übergeht:



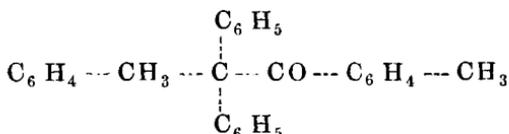
Dieses α -Pinakolin wird dann leicht bei längerer Andauer der reducirenden Einwirkung, oder bei langsam von Statten gehender Reduction durch innere Umlagerung der Moleküle in das den von

Butleroff¹⁾ eingehend studirten Pinakolinen der Fettreihe analog constituirte, isomere β -Pinakolin übergeföhrt.

Entstand nun aber das β -Pinakolin wirklich durch intramolekulare Umlagerung aus dem α -Pinakolin, so musste hier von vornherein auf die Bildung von zwei Isomeren Bedacht genommen werden. Denn je nach dem einer der beiden vorhandenen Phenyl- oder Tolyreste mit der Carbonylgruppe in directe Verbindung getreten war, so musste hier das Pinakolin:



oder das isomere Pinakolin:



entstehen.

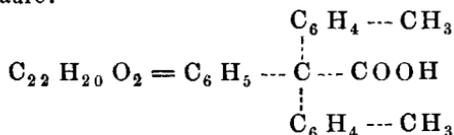
Trafen diese Voraussetzungen ein, so musste das α -Pinakolin gegen Reagentien auch ein ganz verschiedenes Verhalten wie das β -Pinakolin zeigen. Es war dann wahrscheinlich, dass:

1) Das reine α -Pinakolin durch richtig gewöhlt Reagentien unter innere Umlagerung der Moleküle in die isomere β -Modification übergehen würde.

2) Das α -Pinakolin durch vorsichtig geleitete Oxydation analog dem von Linnemann²⁾ näher untersuchten Pinakon und Benzpinakon sich zu 2 Mol. p. Tolyphenylketon:



regeneriren lassen würde, während hingegen das β -Pinakolin bei dieser Oxydation ein mit den von Butleroff³⁾ und Wisnegradsky⁴⁾ eingehend studirten Pinakolinen der Fettreihe gleiches Verhalten zeigen und je nach dem, welches der ebenbeschriebenen Isomeren vorlag, eine Pinakolinsäure:



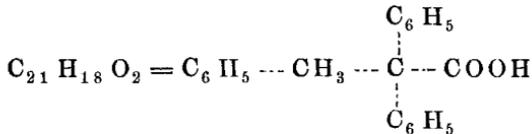
¹⁾ Ann. Ch. rh. 173, 358; 174, 125.

²⁾ Ann. Ch. Ph. Suppl. 4, 174; 133, 1.

³⁾ Ann. Ch. Ph. 174, 125.

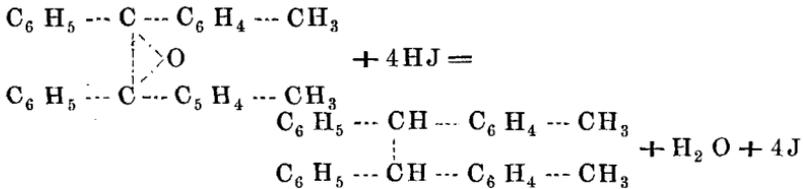
⁴⁾ Diese Berichte VIII, 541.

oder

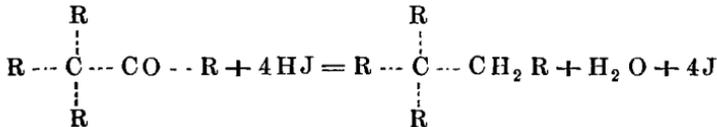


liefern musste und endlich

3) Beide Pinakoline bei der Reduction nach der Gräbe'schen¹⁾ Methode durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor zwei isomere Kohlenwasserstoffe bilden würden:



und (je nach dem, welches der beiden Isomeren vorlag):



Die dann wiederum durch ihr verschiedenartiges, chemisches Verhalten sich würden unterscheiden lassen.

Schon bei der Oxydation des α -Pinakolins mit Chromsäure und Eisessig zeigte es sich, dass eine intramolekulare Umlagerung bei demselben sehr leicht von Statten geht. Fast quantitativ verläuft diese Umwandlung des α -Pinakolins in die β -Modification beim Behandeln desselben auf dem Wasserbade mit Benzoylchlorid, oder beim Erhitzen desselben mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Eisessig in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150—160° C. Das β -Pinakolin bleibt bei allen diesen Reactionen unverändert.

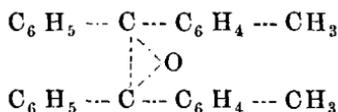
Die Mehrzahl der bekannteren Oxydationsmittel wirken auf die vorliegenden Pinakoline gar nicht, oder doch nur sehr langsam oxydirend ein. So konnten mit Salpetersäure, übermangansäuren Kali, doppelchromsäuren Kali und Schwefelsäure oder mit freier Chromsäure in wässriger Lösung keine Resultate erzielt werden. Als wirksamstes Oxydationsmittel sowohl für α - als auch β -Pinakolin erwies sich freie Chromsäure in Eisessig gelöst.

Behufs Oxydation des α -Pinakolins lässt man zu einer Lösung desselben in kochendem Eisessig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig sehr langsam zutreten. Dann destillirt man die Essigsäure auf einen kleinen Rest ab, wechselt die Vorlage und treibt sofort durch

¹⁾ Diese Berichte VII, 1625.

einen kräftigen Dampfstrom das gebildete p-Tolyphenylketon über, welches sich im wässrigen Destillate bei hinreichender Verdünnung quantitativ in weissen, filzigen Flocken ausscheidet. Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt.

Zwei nach dieser Methode angestellte Versuche haben zweifellos ergeben, dass sich das α -Pinakolin bei richtig geleiteter Oxydation fast quantitativ zu 2 Mol. p-Tolyphenylketon spaltet. Ich glaube daher wohl mit Recht für das in Rede stehenden Pinakolin die hypothetische dem Tolyphenylketon oder Pinakon noch näher verwandte Constitution.



aufstellen zu dürfen.

Bei der Oxydation des β -Pinakolins mit Chromsäure und Eisessig entsteht eine Säure, die sich ihrer empirischen Zusammensetzung nach zum p-Tolyphenylketon verhält, wie die Trimethylessigsäure¹⁾ zum Aceton.

Zur Anstellung dieses Versuchs lässt man zu einer kochenden Lösung des β -Pinakolins in Eisessig sehr langsam die essigsäure Lösung einer berechneten Menge Chromsäure zutreten. Ist die Reaction beendigt, so destillirt man den Eisessig auf ein kleines Quantum ab und treibt durch einen Dampfstrom den Rest des letzteren und die gebildete Benzoësäure über.

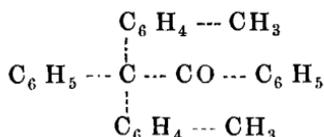
Der im Destillationskolben verbleibende, grüngefärbte Rückstand wird nach dem Zerreiben in einer Porzellanschale mit Natronhydrat gekocht und dann filtrirt. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure scheidet sich eine gelbe, amorphe Masse aus. Diese wird durch wiederholtes Lösen in Alkali, Fällern durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure und zuletzt durch Lösen in sehr verdünntem, wässrigen Ammoniak und Fällern durch Einleiten von Kohlensäure sehr sorgfältig gereinigt.

Die Säure stellt getrocknet ein weisses, amorphes Pulver dar. Sie ist in Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Verdunsten der Lösungsmittel als durchsichtige, amorphe Masse wieder aus. In Wasser ist dieselbe fast unlöslich. Die Alkalisalze der Säure sind umkrystallisirbar und wird aus den wässrigen Lösungen derselben die Säure durch Kohlensäure ausgefällt. Das Barium-, Calcium-, Magnesium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz bilden gallertartige, umkrystallisirbare und in Wasser unlösliche Niederschläge.

Die Verbrennungen der Säure und auch des Silbersalzes derselben ergaben Zahlen, welche sich am besten der empirischen Formel

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 174, 125.

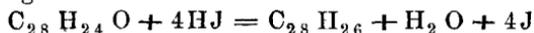
$C_{22}H_{20}O_2$ anpassen lassen und scheint hier somit das isomere des β -Pinakolins:



vorzuliegen.

Bei der Reduction des α -Pinakolins nach der Gräbe'schen Methode findet zuerst durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs eine Umwandlung desselben in die β -Modification statt und man erhält daher stets nur die Reductionsprodukte des β -Pinakolins.

Erhitzt man dagegen das β -Pinakolin mit Jodwasserstoff und amorphen Phosphor in zugeschmolzenen Glasröhren 7–8 Stunden hierdurch auf $210\text{--}220^\circ C$, so tritt eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung ein:



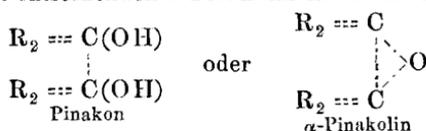
und man erhält den entsprechenden Kohlenwasserstoff. Die nach dem Erkalten in der Röhre befindliche krystallinische Masse wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Ausziehen mit Aether solange durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bis die schneeweissen, kleinen Kryställchen constant bei $213\text{--}213\frac{1}{2}^\circ C$ schmelzen.

Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser. Er löst sich ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Eisessig und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen in schön ausgebildeten, mikroskopisch kleinen, in den verschiedenen Combinationen vorkommenden Kryställchen fast vollständig wieder aus.

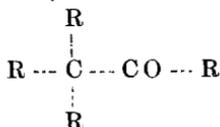
Fassen wir nun zum Schluss das Verhalten der beiden (α und β) Pinakoline neben einander ins Auge, so können wir bei der β -Modification gewisse Analogien mit den Pinakolinen der Fettreihe nicht in Abrede stellen, während dagegen das α -Pinakolin ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt. Ich glaube daher für das β -Pinakolin nicht ohne Grund die oben angenommene, durch innere Umlagerung der Moleküle entstandene, mit den Pinakolinen der Fettreihe analoge Constitution aufstellen zu dürfen, während jedenfalls dem α -Pinakolin eine dem entsprechenden Pinakon oder Keton noch näher verwandte Structur zugesprochen werden muss.

Die vorstehenden Versuche gewinnen endlich noch dadurch an Interesse, dass hier der erste Fall vorliegt, wo bei der Reduction eines Ketons ein zwischen dem Pinakon und dem durch innere Umlagerung der Moleküle daraus entstehenden Pinakolin liegendes Zwischen- oder vielmehr Uebergangsprodukt festgehalten wurde, und ist es nicht un-

wahrscheinlich, dass auch bei den übrigen nach dieser Richtung hin untersuchten Ketonen bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reduction analoge Uebergangsprodukte aufgefangen werden können. Es darf daher wohl mit Recht der Schluss gezogen werden, dass bei der Reduction der Ketone eine intramolekulare Umlagerung erst bei der Pinakolinbildung selbst stattfindet und daher sowohl dem Pinakon wie auch dem zuerst entstehenden α -Pinakolin noch eine Aethylen-Structur:



zukommt, während nur dem β -Pinakolin die Aethylen-Structur:



zuerkannt werden darf.

Bonn im November 1876.

469. Heinrich Brunner: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bereits seit einigen Jahren mit dem Studium der Einwirkung von Silbernitrit auf Benzylhalogene beschäftigt, zwingt mich die Notiz von J. J. van Renesse in No. 16 dieser Berichte meine erzielten Resultate, so unvollständig dieselben auch sind, schon jetzt zu veröffentlichen.

Im Jahre 1873 habe ich, auf Veranlassung des Herrn V. Meyer in Zürich, angefangen, die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzyl zu studiren, in der Hoffnung, das vierte Nitrotoluol zu erhalten und ist in diesen Berichten VI, 965 darüber Notiz gegeben. Bald darauf Zürich verlassend, mussten practische Arbeiten lange Zeit gänzlich ruhen, da mein jetziges Laboratorium von Grund aus zu errichten war, demzufolge ein Stillstand in der erwähnten Untersuchung eintrat. Um jedoch von dem Stande der Arbeit, welche ich in Einverständniss mit Herrn V. Meyer weiter verfolge, nähere Kenntniss zu geben, möchte ich im December 1874 der hiesigen naturforschenden Gesellschaft Mittheilung über die bis dahin erzielten Resultate, die nun auch hier, wenschon nur wenig vervollständigt, Platz finden mögen.

Im Allgemeinen stimmen meine Beobachtungen über die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodbenzyl mit denjenigen von Renesse's