

### 373. W. Thörner und Th. Zincke: Untersuchungen über Pinakone und Pinakoline.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)  
(Eingegangen am 6. August.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sollen wesentlich festzustellen versuchen, welche Alkohole als Pinakone aufgefasst werden können, welche also bei Einwirkung wasserentziehender Reagentien Pinakoliue (Ketone oder Aldehyde) zu bilden im Stande sind; sie sollen ferner die Pinakolinbildung selbst einer näheren Prüfung unterziehen, da die von uns einerseits bei den Hydrobenzoinen<sup>1)</sup>, andererseits bei dem *p*-Tolylphenylketon<sup>2)</sup> gemachten Beobachtungen zeigen, dass trotz der zahlreichen Versuche über Pinakone und Pinakoline von allgemeinen Regeln noch keine Rede sein kann.

Wir haben unsere Versuche zunächst mit dem Benzpinakon von Linnemann, sowie mit dem Tolyphenylpinakon begonnen und werden Versuche über andere Pinakone folgen lassen.

#### Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$ .

Das zu unseren Versuchen dienende Benzpinakon haben wir aus dem Benzophenon nach der Methode von Linnemann<sup>3)</sup> dargestellt; die Ausbeute ist eine gute, man erhält etwa 60 pCt. des angewandten Ketons, während gleichzeitig kleine Mengen von Diphenylmethan und wahrscheinlich auch von Benzhydrol entstehen. Den von Linnemann angegebenen Eigenschaften haben wir im Allgemeinen wenig hinzuzufügen; wir erhielten das Pinakon nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden, gut ausgebildeten Prismen, welche genügend gereinigt, bei 185—186° schmolzen, doch findet vor dem Schmelzen stets ein geringes Zusammensintern statt (Linnemann giebt den Schmelzpunkt zu 170—180° an).

Das geschmolzene Benzpinakon wird nach Linnemann's Beobachtungen beim Erkalten nicht wieder fest, sondern bleibt flüssig, ein Verhalten, welches Linnemann dahin erklärt, dass das Benzpinakon beim Schmelzen oder Destilliren in eine flüssige, physikalisch isomere Modification — in flüssiges Isobenzpinakon — übergeht, welches bei 297.5° kocht; bei längerem Aufbewahren soll letzteres sich in festes bei 31° schmelzendes Isobenzpinakon umwandeln, dieses aber schon durch Druck in den flüssigen Zustand übergehen.

Auch unser Pinakon wurde nach dem Schmelzen nicht wieder fest, auch dann nicht, als etwas feste Substanz zugesetzt wurde, doch

<sup>1)</sup> A. Breuer und Th. Zincke, diese Berichte X, 1769.

<sup>2)</sup> W. Thörner ebendas. X, 1739.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 26.

konnten wir dem Gedanken an eine hier stattfindende physikalische Isomerie nicht Raum geben, da nach allen Beobachtungen die Siedepunkte physikalisch isomerer Körper kaum Abweichungen zeigen und da eine Verbindung, welcher die Formel  $C_{26}H_{22}O_2$  zukommt, unmöglich bei  $297.5^{\circ}$  sieden konnte. In der That müssen die in Rede stehenden Erscheinungen in ganz anderer Weise erklärt werden; das Benzpinakon geht nicht beim Schmelzen oder Destilliren in eine physikalisch isomere Modification über, sondern es zersetzt sich, es spaltet sich in Benzophenon und Benzhydrol, gemäss der Gleichung:



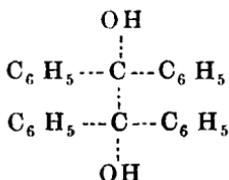
Diese Spaltung ist eine vollständige; sie geht schon bei der Schmelztemperatur des Pinakons zu Ende und aus der erkalteten Flüssigkeit können ohne Schwierigkeit die beiden Componenten in reinem Zustande abgeschieden werden. Lässt man die geschmolzene Masse stehen, so krystallisirt nach einiger Zeit das Benzhydrol heraus und kann durch Umkrystallisiren rein erhalten werden, doch muss dasselbe vorher durch Abtropfen und Abpressen von dem anhängenden Oel befreit werden. Letzteres scheidet dann bei weiterem Stehen kleine gut ausgebildete Krystalle von Benzophenon ab, deren charakteristische Form sich sehr gut unter dem Mikroskop erkennen lässt und die nach dem Abpressen ebenfalls leicht umkrystallisirt werden können.

Oft lässt das freiwillige Krystallisiren sehr lange auf sich warten, namentlich dann, wenn man das Benzpinakon gekocht oder destillirt hat; unter diesen Umständen ist es zweckmässig, die Krystallisation durch Berühren mit reinem Benzhydrol und Benzophenon einzuleiten; man scheidet zweckmässig erst das Benzhydrol und dann aus dem abgossenen oder abgepressten Oel das Benzophenon ab.

Nach diesen Beobachtungen kann natürlich auch von einem festen Isobenzpinakon nicht mehr die Rede sein; die von Linnemann erhaltene bei  $31^{\circ}$  schmelzende Substanz wird ein Gemenge von Benzhydrol mit Benzophenon gewesen sein, wenn nicht etwa hier die zweite labile Modification des Benzhydrols, entsprechend der bei  $26^{\circ}$  schmelzenden Modification des Benzophenons, vorgelegen hat. Unsere Versuche haben darüber keinen Aufschluss gegeben, alle niedrig schmelzenden Krystalle ( $26-28^{\circ}$ ,  $28-30^{\circ}$  u. s. w.), welche wir beim Stehenlassen des geschmolzenen Pinakons erhielten, ergaben bei der Untersuchung noch Gehalt an Benzophenon, verhielten sich im Uebrigen aber wie Linnemann's Isobenzpinakon.

Dieselbe Spaltung erleidet das Benzpinakon auch beim Kochen mit alkoholischem Kali, und der von Linnemann beobachtete Uebergang desselben in Benzhydrol beim Behandeln der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam wird daher wahrscheinlich erst nach vorhergegangener Spaltung erfolgen.

In dem Benzpinakon werden wie im gewöhnlichen Pinakon 2 OH-Gruppen angenommen; es wird als Tetraphenylglycol aufgefasst



Das Vorhandensein dieser beiden OH lässt sich jedoch durch Bildung zusammengesetzter Aether nicht nachweisen; alle Reagentien, welche zu diesem Zwecke angewandt wurden, führten Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und Pinakolinbildung herbei. Es ist uns jedoch nicht gelungen, die schematisch vorauszusehenden beiden Pinakoline zu erhalten; alle unsere Versuche, wie sie auch variirt wurden, haben mit Sicherheit nur ein einziges Pinakolin ergeben.

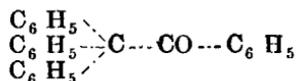
Dieses schon von Linnemann beobachtete Pinakolin  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$  bildet sich, wenn das Pinakon mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid erwärmt wird; es entsteht beim Erhitzen desselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $170\text{--}180^\circ$ , beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $200^\circ$ , ferner beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) auf  $180\text{--}200^\circ$ , doch wurde hier ein Theil des Pinakons in Benzophenon und Benzhydrol gespalten; bei der Siedhitze äusserte die verdünnte Schwefelsäure dagegen keine Wirkung. Auch organische Säuren wie Eisessig wirken bei  $180\text{--}200^\circ$  wasserentziehend ein; ebenso  $\text{PCl}_5$ ; in letzterem Falle scheint nicht einmal ein chlorhaltiges Zwischenprodukt zu entstehen. Essigsäureanhydrid führt dagegen keine Abspaltung von Wasser herbei; bei  $180\text{--}200^\circ$  tritt Zersetzung des Pinakons in Benzophenon und Benzhydrol ein<sup>1)</sup>. In kaltem Alkohol ist das Benzpinakolin sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem; beim Erkalten heisser alkoholischer Lösungen krystallisirt es in feinen glänzenden, oft warzenförmig oder sternförmig gruppirten Nadelchen, die unter dem Mikroskop hantelförmig erscheinen und bei  $178\text{--}179^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten amorph erstarrt. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Benzpinakolin leicht löslich, weniger leicht in Aether, kaum in Ligroin.

Wahrscheinlich entspricht dieses Pinakolin dem  $\beta$ -Tolylphenylpinakolin Thörners<sup>2)</sup>; es wird nicht das einfache ätherartige Anhydrid

<sup>1)</sup> In sehr kleiner Menge haben wir einmal hierbei über  $200^\circ$  schmelzende Krystalle erhalten, deren Natur uns aber unklar geblieben ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1738.

sondern das durch Wanderung einer Gruppe entstandene Pinakolin sein und durch die Formel



ausgedrückt werden müssen. Weitere Versuche sollen hierüber entscheiden.

### Tolyphenylpinakon $\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_2$ .

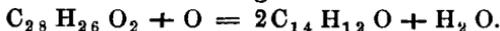
Zur Darstellung dieser bis jetzt unbekanntes Verbindung haben wir uns ebenfalls der Linnemann'schen Methode bedient. Das Pinakon  $\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_2$  ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich; aus den Lösungen scheidet es sich, ähnlich wie das Benzpinakon, häufig erst nach starkem Concentriren aus. Es ist in Bezug auf Form weniger gut charakterisirt, wie das entsprechende Phenyl-derivat; man erhält aus der alkoholischen Lösung kleine undeutlich ausgebildete mikroskopische Nadelchen, die zu Warzen vereinigt sind und bei  $164\text{--}165^\circ$  schmelzen. In Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, weniger in Aether, kaum in Ligroin.

Beim Erhitzen zeigt das Tolyphenylpinakon dieselben Erscheinungen wie das Benzpinakon; im Moment des Schmelzens zersetzt es sich in Tolyphenylketon und in das diesem Keton entsprechende Hydrol



Dieselbe Zersetzung geht vor sich, wenn das Pinakon einige Zeit mit alkoholischem Kali gekocht wird. Aus den Zersetzungsprodukten haben wir jedoch in reinem Zustande, nur das Keton abscheiden können, das Hydrol ist bis jetzt in flüssigem Zustand, verunreinigt mit kleiner Mengen des Ketons, erhalten worden <sup>1)</sup>).

Bei der Oxydation mit Chromsäure spaltet sich das Pinakon unter Aufnahme von Sauerstoff ziemlich glatt in 2 Mol. Keto.



In Bezug auf Aetherbildung gleicht das Tolyphenylpinakon vollkommen dem Benzpinakon; wie bei dem letzteren so führen auch hier alle zur Aetherbildung geeignete Reagentien Abspaltung von Wasser und Bildung von Pinakolin herbei. Wir haben diese Reactionen eingehender untersucht, da wir die Bildung zweier Pinakoline

<sup>1)</sup> Versuche, aus diesem flüssigen von Keton möglichst befreiten Produkten krystallisirbare Verbindungen des vorhandenen Hydrols darzustellen, sind ohne Erfolg geblieben. Ebenso wenig ist es uns gelungen, durch Einwirkung von Natriumamalgam aus dem Keton das zur Vergleichung nöthige Hydrol herzustellen. Dagegen scheint starkes Erhitzen mit alkoholischem Kali diese Verbindung zu liefern, worüber wir später berichten werden.

bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Tolyphenylketon nur durch vorherige Bildung des Pinakons erklären zu können glauben. Bei einzelnen Reactionen haben wir denn auch in der That das Auftreten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin beobachtet, meistens wurde jedoch nur die stabilere  $\beta$ -Modification erhalten.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid führen das Tolyphenylpinakon sehr leicht in  $\beta$ -Pinakolin (Schmelzp. 136—137°) über; ganz in derselben Weise wirken conc. Essigsäure und conc. Salzsäure bei 180—200°, auch alkoholische Chlorzinklösung äussert bei dieser Temperatur denselben Effect, während beim einfachen Kochen mit dieser Lösung kaum Wirkung zu beobachten ist; wendet man an Stelle von  $\text{Zn Cl}_2$ ,  $\text{H Cl}$  und  $\text{Zn}$  an, so tritt Einwirkung ein, man erhält indessen kein reines  $\beta$ -Pinakolin, sondern dem Anschein nach ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin neben unverändertem Pinakon. Verdünnte Schwefelsäure führt ebenfalls bei 150—160° die Bildung beider Modificationen herbei, doch spaltet sich stets der grösste Theil des Pinakons in Hydrol und Keton. Am leichtesten tritt die Bildung der  $\alpha$ -Modification ein, wenn eine alkoholische Lösung des Pinakons mit etwas  $\text{H Cl}$  versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Das  $\alpha$ -Pinakolin scheidet sich allmählig ab und ist frei von der  $\beta$ -Modification. Aehnlich, wenn auch weniger rasch, wirkt eine alkoholische Lösung von Chlorzink. In ganz anderer Weise wirken Essigsäure und Benzoösäureanhydrid. Hier tritt bei 170—180° die mehrfach erwähnte Spaltung des Pinakons ein, während sich Pinakolin nicht nachweisen liess.

Im Ganzen haben bis jetzt unsere Versuche kein so günstiges Resultat ergeben, wie wir erwartet hatten, doch lassen die bei dem zweiten Pinakon gemachten Beobachtungen die Annahme zu, dass bei directen Pinakolinbildungen aus Ketonen als intermediäre Produkte Pinakone auftreten. Ob dieses aber immer der Fall ist, kann aus unseren Versuchen noch nicht geschlossen werden, da die Pinakoline möglicherweise auch direct aus Keton und Hydrol durch Wasserentziehung gebildet werden können. Mit Versuchen nach dieser Richtung hin sind wir augenblicklich noch beschäftigt.

### 374. W. Thörner und Th. Zincke: Ueberführung von o-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Die von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> gemachte Bemerkung, dass o-Benzyltoluol oder von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Derivate

<sup>1)</sup> van Dorp, Ann. Ch. Ph. 169, 214; Behr u. van Dorp, diese Ber. VI, 754; VII, 16 und 758; Liebermann, diese Ber. VII, 805; Rotering u. Zincke, diese Ber. IX, 681.