

weiss mir dies Versehen von Hrn. Traube nicht zu erklären, nehme aber jede Entschuldigung aus Achtung vor den Verdiensten des Hrn. Traube, die ich stets offen anerkannt habe, unbedingt an.

Vom zweiten Punkt, in welchem sich unsere Ansichten begegneten, sagt er, dass „von mir auch die active Betheiligung des Wassers an den Gährungsprocessen als wesentlich hingestellt werde.“ Ich muss darauf erwidern, dass dies von mir unzweifelhaft geschehen ist aber in ganz anderer Weise als von ihm, denn nach seiner Hypothese lieferte das Wasser dem Fermente nur den Sauerstoff. Dass das Wasser sich an Gährungsprocessen betheiligt, hat man längst vor dem Erscheinen der „Theorie der Fermentwirkungen“ gewusst, und wie es sich betheiligt, hat man durch die chemische Erforschung der Constitution der Anhydride und der Hydrate der Alkohole und Säuren und des inneren Bau's organischer Stoffe überhaupt mehr und mehr kennen gelernt, ich habe hier nur gesammelt und verglichen und mit Rücksicht auf diese als bekannt vorausgesetzte Factoren, gestützt auf die nicht schwierig zu deutende Gährungszersetzung des ameisen-sauren Kalks, die Gährungsprocesse zu verfolgen gesucht; Hrn. Traube's Arbeiten konnten mir auch in dieser Beziehung in keiner Weise von Nutzen sein.

Schliesslich kämpft Hr. Traube gegen die Identificirung von Lebensprocessen und Fäulniss. Ich habe in meiner Abhandlung und in dem Lehrbuche diese Processe nirgends identificirt, nur ihre Analogien hervorgehoben.

Da ich nicht glaube, dass aus weiteren derartigen Controversen ein Nutzen für die Wissenschaft erwachsen könnte, und da Prioritätsstreitigkeiten den Lesern der Berichte nur entweder gleichgültig oder peinlich sein können, halte ich es für meine Pflicht zu erklären, dass ich auf etwaige weitere Angriffe von Hrn. Traube in dieser Sache nicht antworten werde.

---

## 16. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline. (Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

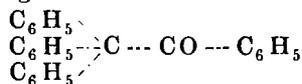
**Benzpinakoline.** In unserer ersten Mittheilung (diese Berichte X, 1473) haben wir ein Pinakolin  $C_{26}H_{20}O$  beschrieben, welches aus dem Benzpinakon durch Einwirkung wasserentziehender Mittel dargestellt wurde. Dasselbe Pinakolin haben wir jetzt auch direct aus dem Benzophenon durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhalten. Die Bildung desselben geht am leichtesten vor sich, wenn man das Benzophenon in nicht zu viel Alkohol löst und mit

überschüssigem Zink und Salzsäure erhitzt; sie ist unter diesen Bedingungen in der Regel nach 16--20stündigem Kochen beendet, während bei Anwendung verdünnter Lösungen die Einwirkung längere Zeit fortgesetzt werden muss.

Bei den meisten Versuchen erhielten wir das Pinakolin direct in reinem Zustande, nur wenn die Reaction zu frühe unterbrochen oder wenn in verdünnterer Lösung gearbeitet wurde, war dasselbe von einem zweiten, gleich zusammengesetzten Körper begleitet, welcher bei etwa 158--159° schmolz und durch Acetylchlorid glatt in die erstere bei 178--179° schmelzende Verbindung übergeführt wurde. Dieser Körper wird ohne Frage dem  $\alpha$ -Tolyphenylpinakolin Thörner's entsprechen und das Benzophenon verhält sich demnach Zink und Salzsäure gegenüber genau wie das p-Tolyphenylketon; es liefert zwei isomere Verbindungen, welche um  $H_2O$  ärmer sind wie das entsprechende Pinakon. Der Einfachheit wegen wollen wir beide Verbindungen vorläufig als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin bezeichnen.

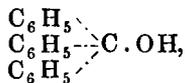
Bei der erwähnten Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzophenon haben wir dann noch wiederholt das Auftreten grösserer Mengen von Benzpinakon beobachtet, eine Beobachtung, welche insofern Bedeutung hat, als sie zeigt, dass Pinakone als Zwischenprodukte bei der directen Bildung von Pinakolinen aus Ketonen auftreten.

1)  $\beta$ -Pinakolin. Für diese Verbindung haben wir in unserer oben citirten Mittheilung die Formel



aufgestellt, welche sich in der That durch unsere weiteren Versuche als die richtige erwiesen hat. Das Verhalten des Körpers bei der Oxydation, sowie namentlich die überaus glatte Spaltung beim Erhitzen mit Natronkalk können keinen Zweifel an der Richtigkeit derselben aufkommen lassen.

Bei der Oxydation lieferte das  $\beta$ -Pinakolin Benzoësäure und Triphenylcarbinol:



aber keine Triphenylessigsäure, es weicht also in seinem Verhalten von den correspondirendem Pinakolinen der Fettreihe ab und schliesst sich den gewöhnlichen aromatischen Ketonen an. Die Oxydation lässt sich indessen nur mit Eisessig und Chromsäure ausführen, wobei ein grosser Theil des Triphenylcarbinols zu Benzophenon weiter oxydirt wird und nur bei genügender Vorsicht ist es möglich, grössere Mengen des Carbinols zu erhalten. In den Eigenschaften stimmte

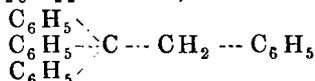
das letztere vollständig mit dem von Hemilian<sup>1)</sup> durch Oxydation von Triphenylmethan erhaltenen Körper überein.

Glatter verläuft die Spaltung beim Erhitzen des Pinakolins mit Natronkalk auf etwa 300°; hierbei wird ebenfalls der Rest CO---C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> losgetrennt und in Benzoesäure übergeführt, während gleichzeitig Triphenylmethan entsteht.



Das erhaltene Triphenylmethan zeigte alle für diesen Kohlenwasserstoff charakteristischen Eigenschaften.

Endlich haben wir noch das β-Pinakolin der Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure unterworfen und dadurch einen Kohlenwasserstoff C<sub>26</sub>H<sub>22</sub> erhalten, dem natürlich die Formel



(unsymmetrisches Teträphenyläthan oder Triphenylbenzylmethan) zu kommen muss.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich, weniger leicht in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus einer Lösung in Benzol krystallisirt er in schönen, glasglänzenden, rhombischen Täfelchen, welche beim Liegen an der Luft rasch undurchsichtig werden und zu feinem Pulver zerfallen. Aus heissem Alkohol werden prachtvolle, lange, weisse Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206°; in hoher Temperatur sublimirt der Kohlenwasserstoff und bildet ein aus flachen glänzenden Nadelchen bestehendes Sublimat.

Diesen Körper haben schön verschiedene Chemiker unter Händen gehabt, doch ist die wahre Natur desselben bis jetzt nicht erkannt worden. Graebe<sup>2)</sup> erhielt ihn durch Erhitzen von Benzpinakon mit Phosphor und HJ und führt ihn als symmetrisches Teträphenyläthan auf. Letzteres kann aber hierbei nicht entstehen, da, wie wir gezeigt haben, das Benzpinakon durch HJ leicht in β-Pinakolin übergeführt wird; ein nach Graebe's Angaben angestellter directer Versuch ergab denn auch in der That den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff. Dann haben noch Städel<sup>3)</sup> und Sagoumeny<sup>4)</sup> Angaben über einen Kohlenwasserstoff C<sub>26</sub>H<sub>22</sub> gemacht; ersterer erhielt ihn durch Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub, letzterer stellte ihn durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzhydrol dar und erklärte ihn auf Grund eines directen Vergleiches für iden-

1) Diese Berichte VI, 751.

2) Diese Berichte VIII, 1055.

3) Diese Berichte IX, 562.

4) Ann. Chem. 184, 176.

fisch mit einem früher von Linnemann<sup>1)</sup> erhaltenen Kohlenwasserstoff:  $C_{26}H_{20}$ , während Städel letzteren für Tetraphenyläthylen hält und den von ihm und von Sagoumenny dargestellten Körper für identisch mit Graebe's Kohlenwasserstoff erklärt.

Die oben angegebenen Eigenschaften des betreffenden Körpers lassen eine Identität desselben mit dem von Sagoumenny dargestellten kaum zweifelhaft erscheinen und so dürfte zur Zeit ein symmetrisches Tetraphenyläthan unbekannt sein und Städel's und Sagoumenny's Reaction müssten sich unter Verschiebung der Phenylgruppen vollzogen haben.

Zweifelhaft könnte noch Linnemann's Kohlenwasserstoff  $C_{26}H_{20}$  erscheinen, doch ist wohl Sagoumenny's Ansicht, dass derselbe  $C_{26}H_{22}$  sei, die richtige, da das Tetraphenyläthylen von Behr<sup>2)</sup> ganz andere Eigenschaften zeigt.

2)  $\alpha$ -Pinakolin. Wie schon oben erwähnt wurde, wird diese Verbindung neben dem  $\beta$ -Pinakolin gebildet, wenn die Einwirkung von Zink und Salzsäure in verdünnter Lösung stattfindet. Die besten Resultate erhielten wir, als wir eine 5 pCt. alkoholische Benzophenonlösung (96 pCt. Alkohol) zu einer in heftiger Wasserstoffentwicklung begriffenen Mischung von Zink und concentrirter Salzsäure setzten und nach Hinzufügen von mehr Salzsäure 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzen. Aber auch so wird immer noch erheblich  $\beta$ -Pinakolin gebildet, von dem die  $\alpha$ -Modification durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol getrennt werden muss. Es ist uns nicht gelungen, direct ein reines  $\alpha$ -Pinakolin aus Benzophenon zu gewinnen, wie sich dieses bei dem Tolyphenylketon erreichen lässt.

Das  $\alpha$ -Pinakolin löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und heissem Eisessig; weniger leicht löslich ist es in heissem Alkohol und kaltem Eisessig, sowie in Ligroin. Es schmilzt bei 158—159° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur ist es nicht unzersetzt flüchtig. Aus heissem Alkohol krystallisirt das  $\alpha$ -Pinakolin in sehr feinen, flachen Nadeln, welche unter dem Mikroskop gekreuzt oder fächerförmig aneinander gereiht erscheinen; gleichzeitig lassen sich auch anders gestaltete, warzenförmig gruppirte Nadeln beobachten.

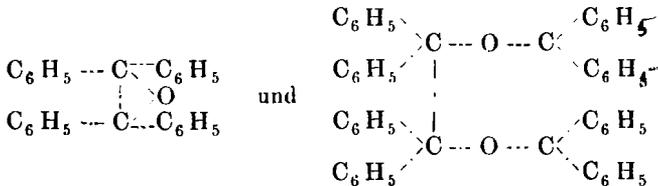
Das Aussehen unserer Verbindung ist sonach kein gleichförmiges, doch haben wir durch häufiges Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln weder eine Aenderung des Aussehens, noch des Schmelzpunktes erreichen können. Von Acetylchlorid und Benzoylchlorid wird das  $\alpha$ -Pinakolin schon bei gelinder Wärme in die  $\beta$ -Modification übergeführt. In derselben Weise wirken conc. HCl oder HJ

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 133, 24.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 751.

bei 150—160°. Auch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure bewirkt diese Umwandlung.

Eine Constitutionsformel dürfte mit Sicherheit für diese Verbindung, wie überhaupt für die  $\alpha$ -Pinakoline zur Zeit nicht aufgestellt werden können; die analoge Verbindung aus dem Tolylyphenylketon ist früher von Thörner als inneres Anhydrid des zugehörigen Pinakons angesehen worden und eine gleiche Ansicht haben Breuer und Zincke über die aus Hydro-, u-Isohydrobenzoïn sich bildenden, möglicherweise in die Classe der  $\alpha$ -Pinakoline gehörenden Verbindungen ausgesprochen<sup>1)</sup>, doch darf nicht ganz ausser Acht gelassen werden, dass in den  $\alpha$ -Pinakolinen die wahren Aether der Pinakone vorliegen können, so dass in unseren speciellen Falle die Formeln:



als gleichberechtigt hingestellt werden müssen; beide lassen den Uebergang in die  $\beta$ -Modification zu und beide lassen als einziges Oxydationsprodukt Benzophenon erkennen.

Wir haben diese Oxydation auch ausgeführt, aber nicht die berechnete Menge an Benzophenon erhalten. 1.5 Gr. lieferten 0.9 Gr., während gleichzeitig  $\beta$ -Pinakolin auftrat. Ob letzteres nun bei der Oxydation entstanden oder schon dem  $\alpha$ -Pinakolin beigemischt war, können wir nicht entscheiden, ganz unmöglich wäre das letztere nicht, da, wie schon oben erwähnt, das Aussehen kein einheitliches ist und wir ferner beim Erhitzen des  $\alpha$ -Pinakolins mit Natronkalk Triphenylmethan erhielten.

Das Erhitzen mit Natronkalk haben wir in der Hoffnung unternommen, Aufschlüsse über die Structur des  $\alpha$ -Pinakolins zu erhalten und scheint hierzu in der That Aussicht vorhanden zu sein. Als Hauptprodukt der Reaction haben wir einen bei 236—237° schmelzenden, schön krystallisirenden Körper erhalten, dessen weitere Untersuchung vielleicht ein Licht auf die Constitution der  $\alpha$ -Pinakoline wirft<sup>2)</sup>.

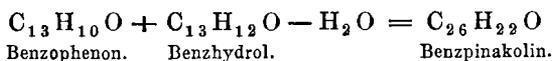
Tolylyphenylpinakoline. Die beiden aus dem Tolylyphenylketon durch Einwirkung von Zink und Salzsäure sich bildenden Pina-

<sup>1)</sup> Vergleiche auch die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Nach einer vorläufigen Probe verhält sich das  $\alpha$ -Tolylyphenylpinakolin ganz analog, es liefert eine bei 186—187° schmelzende Verbindung.



In unserer ersten Mittheilung haben wir dann noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Pinakoline sich auch direct aus Hydrol und Keton durch Wasserentziehung bilden könnten z. B.



Namentlich für die  $\alpha$ -Pinakoline — dieselben als innere Anhydride aufgefasst — liegt eine derartige Annahme sehr nahe, weniger ist dadurch für die  $\beta$ -Pinakoline gewonnen, deren Bildung, auch wenn sie direct aus Keton und Hydrol erfolgen sollte, immer auf eine Umlagerung zurückgeführt werden muss.

Wir haben nun eine ganze Reihe von Untersuchungen angestellt, um zu entscheiden, ob die Reaction im Sinn obiger Gleichung verläuft oder nicht, ohne jedoch zu einem sicheren Resultat gekommen zu sein.

Wir haben Gemische von Benzophenon und Benzhydrol, theils durch Schmelzen von Benzpinakon dargestellt, theils durch Mischen der Componenten erhalten, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, längere oder kürzere Zeit, bei höherer oder niederer Temperatur der Einwirkung von Chlorzink und von Salzsäure ausgesetzt, ohne Pinakoline zu bekommen. Nur in zwei Fällen (alkoholische Lösung und Chlorzink) haben wir überhaupt Einwirkung wahrgenommen, einmal haben wir einen bei  $196^\circ$  schmelzenden Körper erhalten, das andere Mal kleine Quantitäten von Benzpinakon.

Bei weitem günstiger sind die Versuche bei dem Tolyphenylketon ausgefallen. Unter ganz verschiedenen Bedingungen haben wir hier, sowohl bei Gegenwart von Salzsäure als auch von Chlorzink die Bildung von  $\alpha$ -Pinakolin beobachtet, dem in einzelnen Fällen Pinakon beigemischt war. Demnach will es scheinen, als ob aus Hydrol und Keton unter dem Einfluss von Chlorzink oder Salzsäure sich  $\alpha$ -Pinakoline bilden können, doch zeigt die gleichzeitige Bildung von Pinakon, dass das letztere wohl als erstes Produkt angesehen werden muss.

Die Versuche in dieser Reihe sind allerdings nur mit geschmolzenem Pinakon ausgeführt, da das Tolyphenylhydrol zur Zeit noch unbekannt ist und insofern nicht absolut beweisend, da sich ein Theil des Pinakons der Spaltung entzogen haben könnte <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Wir haben versucht, durch Erhitzen des Tolyphenylketons mit alkoholischem Kali das Hydrol darzustellen, anscheinend mit Erfolg, denn der erhaltene Körper gab mit Keton zusammen in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Chlorzink  $\alpha$ -Pinakolin.