

Mittheilungen.

356. W. Thörner und Th. Zincke: Untersuchungen über Pinakone und Pinakoline.

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 5. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

α -Benzpinakolin. Unter diesem Namen haben wir (diese Berichte XI, 68) eine Verbindung $C_{26}H_{20}O$ beschrieben, welche sich neben dem gut charakterisirten isomeren β -Pinakolin bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzophenon bildete, deren Reinheit uns indessen nicht ganz unzweifelhaft erschien.

Weitere Versuche haben in der That ergeben, dass dieser Körper trotz des constant bleibenden Schmelzpunktes keine einheitliche Verbindung, sondern augenscheinlich ein Gemenge von α - und β -Pinakolin ist. Wir haben jetzt das α -Pinakolin auf einem anderen Wege dargestellt und, wie wir glauben, in völlig reinem Zustande erhalten. Dasselbe entsteht neben grösseren Mengen von Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink in der Wärme auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon, doch ist die Ausbeute unter allen Umständen eine geringe.

Lässt man die Einwirkung nur kurze Zeit andauern, so bildet sich fast nur Pinakon; lässt man zu lange einwirken, so finden sich stets grössere Mengen von β -Pinakolin, dem Endprodukt der Einwirkung, vor.

Das α -Pinakolin krystallisirt mit dem Pinakon zusammen in anscheinend einheitlichen, von dem reinen Pinakon nicht zu unterscheidenden Nadeln; der Schmelzpunkt ist ungefähr der des Pinakons ($185-190^{\circ}$), beim Erkalten bleibt indessen die geschmolzene Masse nicht flüssig, sondern wird je nach der Menge des vorhandenen Pinakolins mehr oder weniger fest.

Zur Trennung von Pinakon erhitzt man einige Zeit auf 190 bis 200° , zieht die Spaltungsprodukte des letzteren — Benzophenon und Benzhydrol — mit Ligroin aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um.

α -Pinakolin ($C_{26}H_{20}O$) krystallisirt in schönen, büschel- oder fächerförmig vereinigten Nadeln, welche bei $204-204.5^{\circ}$ schmelzen; die Schmelze erstarrt krystallinisch. In kaltem Alkohol und kaltem Eisessig ist es fast unlöslich, leichter löst es sich in der Wärme in diesen Flüssigkeiten. Von Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff wird es leicht gelöst, weniger leicht von Aether. In zugeschmolzenen Röhren auf 350° erhitzt, bleibt es unverändert, von

Acetylchlorid wird es sehr leicht, von wässriger Salzsäure bei 150°, von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure bei 100° in die β -Modification übergeführt. Durch energische Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung geht es in Benzophenon über; gleichzeitig entstehen kleine Quantitäten von Benzoëssäure.

Dieses α -Benzpinakolin ist bereits vor einigen Jahren von A. Behr¹⁾ durch Oxydation von Tetraphenyläthylen erhalten und als Tetraphenyläthylenoxyd (Schmelzpunkt 197—199°) beschrieben worden. Die Güte des genannten Herrn ermöglichte es, einen directen Vergleich anzustellen, welcher die Identität beider Präparate ergab. Der von A. Behr dargestellte Körper schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 201.5—202.5° und liess sich durch Acetylchlorid, sowie durch Salzsäure leicht und glatt in die β -Modification überführen.

Die von A. Behr aufgefundene Bildungsweise des α -Benzpinakolins dürfte wohl dafür sprechen, dass dasselbe in der That ein Tetraphenyläthylenoxyd, also das innere Anhydrid des Benzpinakons und nicht der wahre Aether desselben ist, doch scheinen uns noch weitere Versuche zur Feststellung der Constitution der α -Pinakoline nöthig zu sein²⁾.

Die Spaltung mit Natronkalk, welche wir in unserer letzten Mittheilung erwähnten und die wir jetzt mit dem reinen α -Pinakolin wiederholt haben, hat die angeregte Frage nicht erledigt. Als Hauptprodukt der Einwirkung — man erhitzt mit Natronkalk längere Zeit auf 350—380° — erhielten wir einen Kohlenwasserstoff neben kleinen Mengen von Benzoëssäure und einer kaum nachweisbaren Spur von Benzophenon. Für den Kohlenwasserstoff ergab die Analyse als einfachsten Ausdruck die Formel $C_{13}H_{10}$; aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig krystallisirt derselbe in gut ausgebildeten, fast farblosen Krystallen, welche sich an der Luft oder beim Erwärmen gelb färben und bei 243—244° schmelzen; beim Reiben werden sie stark electrisch. In Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht löslich, in Aether, Ligroïn, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig sehr wenig löslich. Alle Lösungen zeigen auch bei sehr starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz; bei Zusatz von Pikrinsäure verschwindet dieselbe, doch entsteht keine Pikrinsäure-Verbindung.

Ueber die Natur dieses Kohlenwasserstoffes können wir nichts Bestimmtes äussern; vielleicht ist er identisch mit dem von A. Behr³⁾ dargestellten Tetraphenyläthylen ($C_{26}H_{20}$), doch giebt Behr einen

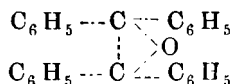
¹⁾ Diese Berichte V, 277.

²⁾ Vergl. auch die folgende Abhandlung.

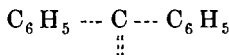
³⁾ Diese Berichte III, 751.

bedeutend niedrigen Schmelzpunkt an (221°) und erwähnt die charakteristische Fluorescenz nicht.

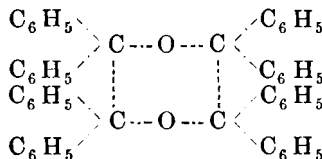
Ein Oxydationsversuch nach Behr, welchen wir, um diese Frage zu entscheiden, mit einer kleinen Menge anstellten, ergab kein bestimmtes Resultat; wir konnten das oben erwähnte α -Pinakolin nicht erhalten. Denkbar ist es aber auch, dass der Kohlenwasserstoff mit dem Tetraphenyläthylen polymer ist und die Formel $C_{52}H_{40}$ oder $C_{39}H_{30}$ besitzt. Beide Verbindungen können aus der Formel



abgeleitet werden; es würde durch den Natronkalk eine Spaltung in Benzophenon und Reste



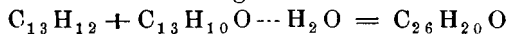
herbeigeführt werden, welche letztere sich dann zu $C_{26}H_{20}$, $C_{39}H_{30}$, $C_{52}H_{40}$ etc. vereinigen können. Die zweite noch denkbare Formel für das Pinakolin



führt direct zu Benzophenon und Tetraphenyläthylen. Das Benzophenon wird durch den Natronkalk dann weiter in Benzoësäure und Benzol verwandelt. Letzteres haben wir allerdings nicht nachweisen können, wahrscheinlich weil wir nur mit kleinen Quantitäten arbeiten konnten.

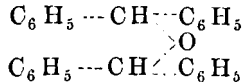
Wir behalten uns vor, später auf diesen Kohlenwasserstoff zurückzukommen und eine Vergleichung mit dem Tetraphenyläthylen vorzunehmen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch eine Beobachtung erwähnen, welche weiter verfolgt zu werden verdient. Bei der Darstellung des α -Pinakolins mussten wir grössere Quantitäten von Pinakon durch Schmelzen spalten, wobei wir stets Gasbläschen, sowie das Auftreten von H_2O beobachteten, letzteres konnte sich nur aus den Spaltungsprodukten — Benzhydrol und Benzophenon — gebildet haben. Es führte uns dieses zu der Vermuthung, dass hier eine Reaction im Sinne der Gleichung:

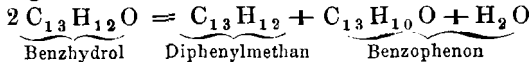


verlaufen sein könne, wodurch sich α -Pinakolin oder ein isomer Körper gebildet haben konnte. Wir haben in Folge dessen die Lösungen genauer untersucht und in der That daraus einen zweiten Körper

dargestellt, welcher in schönen, farblosen, bei 107—108° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Von Acetylchlorid wurde derselbe wie das α -Pinakolin leicht und glatt in β -Pinakolin übergeführt. Dieser Körper ist nun identisch mit dem von Linnemann durch Erhitzen von Benzhydrol dargestellten Benzhydroläther, für welchen derselbe die Formel



aufstellte, seine Entstehung konnte also einfach auf das in den Spaltungsprodukten enthaltenen Benzhydrol zurückgeführt werden. Die Umwandlung in die β -Modification spricht aber gegen die Annahme der obigen Formel; es ist nicht einzusehen, was aus den beiden H wird; das Vorhandensein einer Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$, bei deren Bildung dann natürlich auch das Benzophenon theilhaftig ist, erscheint viel wahrscheinlicher. In der That gelingt die Bildung des betreffenden Körpers am leichtesten durch Schmelzen von Pinakon, d. h. durch Erhitzen gleichvieler Moleküle von Benzhydrol und Benzophenon; viel langsamer findet dieselbe bei Anwendung von reinem Benzhydrol statt und scheint hier zunächst eine andere Reaction entsprechend der Gleichung:



einzutreten und erst in zweiter Linie Bildung des s. g. Benzhydroläthers stattzufinden. Das Diphenylmethan konnten wir durch den Geruch wahrnehmen. Das Benzophenon haben wir in Substanz erhalten. Alle diese Umstände sprechen dafür, dass der Linnemann'sche Körper kein Aether des Benzhydrols ist, er muss vielmehr dem α -Pinakolin nahe stehen und dürfte dann wohl als das innere Anhydrid angesehen werden müssen, während das oben beschriebene α -Pinakolin trotz seiner Bildung aus Tetraphenyläthylen den wahren Aether des Pinakons darstellen würde.

Weitere Versuche müssen dieses entscheiden.

357. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber Styrolenalkohol oder Phenylglycol. Darstellung und Pinakoline des Alkohols.

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass sich vom Styrol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH} = \text{CH}_2$ (Phenyläthylen) in ähnlicher Weise zwei isomere Alkohole ableiten könnten, wie vom Stilben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH} = \text{CH} \cdots \text{C}_6\text{H}_5$ (Diphenyl-