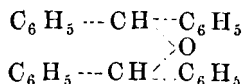
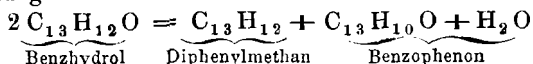


dargestellt, welcher in schönen, farblosen, bei 107—108° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Von Acetylchlorid wurde derselbe wie das  $\alpha$ -Pinakolin leicht und glatt in  $\beta$ -Pinakolin übergeführt. Dieser Körper ist nun identisch mit dem von Linnemann durch Erhitzen von Benzhydrol dargestellten 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  $\beta$ -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  $\alpha$ -Pinakolin nahe stehen und dürfte dann wohl als das innere Anhydrid angesehen werden müssen, während das oben beschriebene  $\alpha$ -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  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2$  (Phenyläthylen) in ähnlicher Weise zwei isomere Alkohole ableiten könnten, wie vom Stilben  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$  (Diphenyl-

äthylen). Die damaligen, nur in beschränktem Umfange angestellten Versuche brachten diese theoretisch sehr wichtige Frage nicht zur Entscheidung; wir haben dieselbe jetzt wieder aufgenommen und eine Reihe von Versuche ausgeführt, welche aber fast alle einzig und allein den früher beschriebenen Alkohol geliefert haben, nur in einem Falle erhielten wir aus den letzten Mutterlaugen noch eine höchst geringe Menge eines höher schmelzenden Produktes, das mit Schwefelsäure den Geruch des Pinakolins (vergl. weiter unten) gab, also möglicherweise der zweite gesuchte Alkohol sein konnte.

Das zu unseren Versuchen dienende Bromid haben wir zum Theil aus Aethylbenzol, zum Theil aus Styrol (aus Zimmtsäure) dargestellt, beide Präparate sind in jeder Beziehung gleich. Bei beiden liegt der Schmelzpunkt bei  $73.5-74^{\circ}$  und nicht bei  $68-69^{\circ}$ , wie die Lehrbücher angeben. Das im Storax vorkommende Styrol haben wir noch nicht untersuchen können.

In Folgendem geben wir eine kurze Zusammenstellung der eingeschlagenen Darstellungsmethoden mit den erhaltenen Resultaten und bemerken nur noch, dass der erhaltene Styrolenalkohol zur Prüfung seiner Individualität stets einer sorgfältig fractionirten Krystallisation aus Benzol-Petroleumäther unterworfen wurde.

1) Styrolbromid, essigsäures Kali und Alkohol ( $170^{\circ}$  Temperatur). Wir haben mit wechselnden Verhältnissen gearbeitet, in allen Fällen nur den gewöhnlichen Alkohol in sehr kleinen Quantitäten (5—6 pCt. des Bromids) erhalten. In grösserer Menge bilden sich harzige, vielleicht aus Polyalkoholen bestehende Körper, sowie in beträchtlicher Menge  $\beta$ -Bromstyrol (etwa 40 pCt. des Bromids).

2) Styrolbromid, essigsäures Silber<sup>1)</sup> und Alkohol im Wasserbade. Hierbei wurden 12—13 pCt. Alkohol und 15 pCt. Bromstyrol neben viel harzigen Produkten und einer nicht unbeträchtlichen Menge von Benzoësäure (durch Oxydation des Styrolenbromids) gebildet. Der Alkohol befindet sich im freien Zustande; ein Mono oder Diacetat konnte nicht nachgewiesen werden.

3) Styrolbromid, essigsäures Silber und Eisessig bei Siedhitze. Auch hier entstand Benzoësäure. Die Menge des Alkohols, welche zum Theil als Acetat vorhanden war, betrug 20 pCt.; Styrolbromid war wenig gebildet worden.

4) Styrolbromid, essigsäures Kali und Eisessig bei Siedhitze. Hierbei entsteht vorzugsweise Biacetat neben freien Alkohol (Gesamtausbeute an Alkohol 31 pCt.), gleichzeitig nicht unerheblich Bromstyrol (16—17 pCt.) Harzige Produkte werden wenig gebildet.

5) Styrolbromid, benzoësaures Silber und Alkohol im Wasserbade. Die Reaction verläuft leicht, doch konnten grössere

<sup>1)</sup> Bei diesen und den folgenden Versuchen wurden stets die berechneten Mengen aufeinander wirken lassen.

Quantitäten von Benzoësäureäther nicht erhalten werden, der Alkohol war auch hier hauptsächlich im freien Zustande. Ausbeute 13—14 pCt. Alkohol und ebensoviel Bromstyrol.

6) Styrolbromid, benzoësaures Silber und Toluol bei Siedhitze. Die Reaction verläuft ziemlich glatt;  $\beta$ -Bromstyrol wird wenig gebildet, doch entstehen harzige Produkte. Der Benzoësäureäther wurde durch Krystallisation gereinigt. (30 g Bromid liefern 15 g reines Bibenzoat; aus den Mutterlaugen etwa 1 g Alkohol, 23 pCt. Alkohol), bei einem zweiten Versuch wurde direct auf den Alkohol gearbeitet (21 pCt. Alkohol). Weniger günstig war die Ausbeute bei Anwendung von Xylol an Stelle von Toluol (13.5 pCt.)

7) Styrolbromid mit der berechneten Menge von kohlensaurem Kali und Wasser 3—4 Tage gekocht. Das kohlen saure Kali wurde in 2 Thl., in 4 Thl. und in 6 Thl. Wasser gelöst. Die erste Lösung gab ein schlechtes Resultat (25 pCt.  $\beta$ -Bromstyrol und 12 pCt. Alkohol). Die Flüssigkeit enthielt viel doppelt kohlen saures Kali. Die beiden andern Lösungen gaben gute Resultate (8 pCt. Bromstyrol und 27—30 pCt. Alkohol).

Zur Darstellung eignen sich die Methoden 4 und 7. Bei der ersten destillirt man im Wasserdampfstrom das entstandene  $\beta$ -Bromstyrol ab, erschöpft den Rückstand mit Aether, verseift nach der Entfernung des Aethers mit Alkali und entzieht der alkalischen, vom Alkohol befreiten Flüssigkeit durch häufiges Ausschütteln mit Aether den Styrolenalkohol.

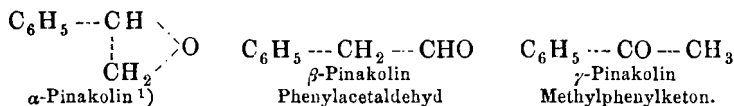
Bei der Methode 7 löst man das Kalicarbonat in 4 Thl. Wasser, destillirt ebenfalls mit Wasserdampf ab, entfärbt zweckmässig mit Thierkohle und schüttelt aus. Die Methode ist einfach und führt rasch zum Ziel.

Die eingangs erwähnten höher schmelzenden Krystalle (123—126°) wurden einmal bei Methode 6 gewonnen, spätere Versuche haben dieselben nicht wieder ergeben. Die erhaltene Menge war aber so gering, dass wir nur die Reaction mit verdünnter Schwefelsäure machen konnten, welche den charakteristischen Geruch des Pinakolins ergab. Damit ist die Existenz eines zweiten Alkohols wenigstens angedeutet und es wäre möglich, dass sich derselbe unter wesentlich andern Bedingungen, vielleicht bei Anwendung der Silbersalze zweibasischer Säuren bilden kann. Jedenfalls weicht aber das Styrolenbromid in seinem Verhalten erheblich von dem Stilbenbromid ab.

#### Pinakoline des Styrolenalkohols.

Der Alkohol enthält die beiden OH-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen, gehört also in die Classe der Pinakone, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter  $H_2O$ -Abgabe in Pinakoline übergehen.

Bei dem Styrolenalkohol lassen sich drei verschiedene Pinakoline vorhersehen :



Die Wasserabspaltung tritt in der That leicht ein, doch konnten wir bis jetzt nur die beiden ersteren Verbindungen erhalten; die dritte, Methylphenylketon, liess sich auch bei Anwendung anderer wasserentziehender Mittel nicht gewinnen.

Erwärmt man den Alkohol mit 20 pCt. Schwefelsäure, so trübt sich die anfangs klare Lösung sehr rasch und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich ein Oel von durchdringendem aromatischem Geruch ab, welches zweckmässig durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird. Dieses Oel ist das  $\beta$ -Pinakolin, es ist identisch mit dem von Radziewsky aus phenylessigsäurem und ameisensäurem Calcium erhaltenen Phenylacetaldehyd, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben.

Mit saurem schwefligsaurem Natron geht der Aldehyd sehr leicht eine in Wasser lösliche, krystallisirende Verbindung ein; von alkoholischem Kali wird er verändert, doch konnten wir keine Phenylessigsäure, sondern nur Benzoësäure neben einem Oel nachweisen. Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bewirkt Condensation; es bildet sich ein Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ , welchen wir in der nächsten Abhandlung näher beschreiben wollen.

Wendet man statt der 20 pCt. Schwefelsäure eine mit 5 Thl. Wasser verdünnte Säure an und kocht nur kurze Zeit, so bildet sich wenig Phenylacetaldehyd, man erhält im wesentlichen nur das  $\alpha$ -Pinakolin. Zur Reinigung desselben zieht man mit Aether aus, schüttelt mit saurem, schwefligsaurem Natron, um etwaigen Aldehyd zu entfernen, nimmt wieder mit Aether auf und trennt von unverändertem Alkohol durch Destillation mit Wasserdämpfen.

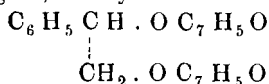
Das  $\alpha$ -Pinakolin des Styrolenalkohols bildet ein dickes, schwach gelbliches Oel, welches unter 50 mm Druck bei etwa  $260^\circ$  siedet. In Wasser ist es unlöslich.

Beim Kochen mit 20 pCt. Schwefelsäure geht es rasch in das  $\beta$ -Pinakolin (Phenylacetaldehyd) über; ganz in derselben Weise wirken conc. Salzsäure, Acetylchlorid und Benzoylchlorid. Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure führt die Verbindung in den schon oben erwähnten Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$  über.

Mit fünffach Bromphosphor entsteht neben öligen und harzigen Produkten Styrolenbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr---CH}_2\text{Br}$ . Benzoësäureanhy-

<sup>1)</sup> Dem  $\alpha$ -Pinakolin kann natürlich auch die verdoppelte Formel zukommen.

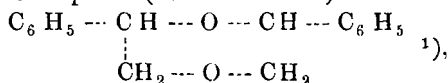
drid lässt die Verbindung bei 200° unverändert, Benzoësäure führt sie, wenn auch nicht glatt, in Styrolenbibenzoat



über.

Mit Chromsäure in Eisessig behandelt, wurde neben Benzoësäure eine kleine Menge einer andern Säure erhalten, welche bei 54–56° schmolz (unreine Phenyllessigsäure?).

Wie aus dem eben Gesagten sich ergibt, gleicht der Styrolenalkohol in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure vollständig den beiden Hydrobenzoënen; er lieferte wie diese zwei um 1 H<sub>2</sub>O-ärmere Verbindung. Der Phenylacetaldehyd entspricht dem Diphenylacetaldehyd, die zweite Verbindung den beiden sogenannten Hydrobenzoënanhydriden. Für die letztere schien uns die verdoppelte Formel wahrscheinlicher, wir wollten sie auf Grund ihrer Oxydationsprodukte als die wahren Aether der zugehörigen, zweierthigen Alkohole auffassen. Zu demselben Ergebniss kommen wir auch hier; die Schwierigkeit, mit welcher das  $\alpha$ -Pinakolin sich in Aether überführen lässt, sowie sein hoher Siedepunkt (260° bei 50 mm) führen zu der Formel:



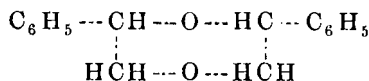
damit wäre einen weiteren Anhaltspunkt für die Formulirung der  $\alpha$ -Pinakoline, welche wahrscheinlich stets als Zwischenprodukt bei der Pinakolinreaction auftreten, gefunden.

### 358. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

In der vorhergehenden Mittheilung haben wir darauf hingewiesen, dass die durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Styrolenalkohol entstehenden beiden Pinakoline:



und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COH eine weitere Condensation erleiden, wenn sie mit concentrirter Säure (gleiche Volumina Säure und Wasser) in der Wärme behandelt werden; beide gehen unter Abspaltung von Wasser in einen Kohlenwasserstoff wahrscheinlich C<sub>16</sub>H<sub>12</sub> über. Das  $\alpha$ -Pinakolin giebt die erwähnte Reaction sehr leicht, das  $\beta$ -Pinakolin (Phenyl-

1) Die Gruppierung kann auch die Umgekehrte sein.