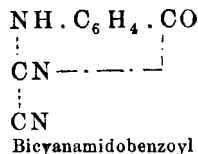


b. in Wasser:



Schliesslich möchte ich noch auf die einfachen Beziehungen aufmerksam machen, welche zwischen den rationellen Formeln der Metaverbindungen:

Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure,
Cyanarbimidamidobenzoësäure

und der Orthoverbindungen:

Oxäthylcyanamidobenzoyl,
Bicyanamidobenzoyl

beziehungsweise bestehen.

Es sind nämlich die Orthoamidobenzoësäurederivate von denen der Metamidobenzoësäure nur durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterschieden, ein Umstand, welcher darin seine Erklärung findet, dass die Anthranilsäure bei vorstehender Reaction, wie dies so oft in der Orthoreihe der Fall zu sein pflegt, eine sog. Condensation erfahren hat.

519. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

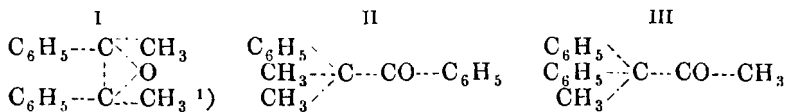
Acetophenonpinakoline.

Bei unseren bisherigen Versuchen¹⁾ über Pinakolinbildungen aus Ketonen haben wir uns nur mit zwei aromatischen Ketonen, dem Benzophenon und Tolyplbenylketon beschäftigt; es erübrigt jetzt noch, auch andre Ketone, namentlich solche aus der Fettreihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um über die allgemeine Gültigkeit der beobachteten Reaction entscheiden zu können.

Wir haben zunächst das Acetophenon, welches gewissermassen zwischen den Ketonen der Fettreihe und der aromatischen Reihe in der Mitte steht, in Angriff genommen. Als unsymmetrisches Keton kann das Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_3$ natürlich drei verschiedene Pinakoline liefern: ein α -Pinakolin, aus dem Pinakon durch einfachen Wasseraustritt entstehend, und 2 β -Pinakoline, durch Wasseraustritt

¹⁾ Diese Berichte X, 1473; XI, 65 u. 1396.

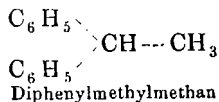
und gleichzeitige Umlagerung — Wanderung von C_6H_5 oder CH_3 — sich bildend:



In der That entstehen bei der Einwirkung von Zink und conc. Salzsäure auf eine alkoholische Lösung verschiedene Produkte, doch haben wir bis jetzt in reinem Zustande nur das Pinakolin III darstellen können.

Die Einwirkung der genannten Reagentien muss mehrere Tage fortgesetzt und durch Erhitzen unterstützt werden, dann giesst man vom überschüssigen Zink ab, destillirt im Dampfstrom unverändertes Acetophenon ab, trennt die ölförmigen Produkte von der Chlorzinklösung und fractionirt, wobei das zwischen 300 und 330° übergehende für sich aufgefangen wird. Bei längerem Stehen setzt diese Fraction in reichlicher Menge Krystalle ab, welche durch Absaugen und Abgiessen von dem Oel befreit werden. Letzteres wird wieder in engeren Grenzen fractionirt, wodurch neue Krystallisationen erhalten werden können, doch bleibt schliesslich noch immer eine erhebliche Menge Oel über, welches keine Krystalle mehr ausscheidet. (Siehe weiter unten.) Das erhaltene Pinakolin hat die Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O$; es ist in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aether leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, weniger in kaltem oder in verdünntem. Aus dem letzteren Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, grossen, wasserhellen, scheinbar rhombischen Prismen oder kurzen, dicken Säulen, deren Schmelzpunkt bei 41—41.5° liegt; beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse wieder. Es ist ohne Zersetzung flüchtig und siedet bei 310—311° (uncorr., Thermometerkugel im Dampf). Von Acetylchlorid wird es nicht verändert.

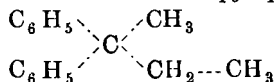
Gegen Natronkalk verhält sich dieses Pinakolin ebenso wie die früher von uns untersuchten; unter Aufnahme von H_2O resp. $NaOH$ tritt Spaltung in eine Säure und einen Kohlenwasserstoff ein; neben $C_{14}H_{14}$ entsteht hier Essigsäure, aber keine Benzoësäure. Hieraus ergibt sich, dass die Gruppe $CO \cdots C_6H_5$ in dem Pinakolin nicht enthalten sein kann, und dass seine Constitution durch die Formel III ausgedrückt werden muss. Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, dem dann die aufgelöste Formel



1) Die Formel der α -Pinakoline muss, worauf schon früher hingewiesen worden ist, möglicherweise verdoppelt werden.

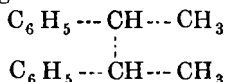
zukommen muss, stimmt in der That in seinen Eigenschaften mit einem von Goldschmidt¹⁾, von Radziszewsky²⁾ und von Baeyer³⁾ auf verschiedenen Wegen dargestellten und Diphenyläthan (unsymmetrisch) genannten Kohlenwasserstoff überein. Er kocht bei 264—266° (Kugel im Dampf) und giebt bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Benzophenon.

Von Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor wird das Pinakolin ohne Schwierigkeit reducirt, an Stelle von O treten 2 At. H, und man erhält den Kohlenwasserstoff C₁₆H₁₈, welche Formel in



aufgelöst werden muss. Derselbe — Diphenyläthylmethylmethan — ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol etc., ziemlich leicht löslich und wird am besten aus heissem, verdünntem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält ihn in durchsichtigen, wasserhellen, oft recht gut ausgebildeten Tafeln oder kurzen Prismen, welche bei 127.5—128.5° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Dieser Kohlenwasserstoff stimmt in seinen Eigenschaften so mit einem von Radziszewsky⁴⁾ und von Engler⁵⁾ aus Bromäthylbenzol C₆H₅---ClIBr---CH₃ durch Einwirkung von Zink resp. Natrium dargestellten überein, dass an eine Identität beider gedacht werden kann, obgleich jene Darstellungsweisen zu dem Kohlenwasserstoff:



führen sollten.

Es würden hier also — Identität vorausgesetzt — ähnliche Widersprüche vorliegen, wie bei dem Tetraphenyläthan, welches wir auf Grund seiner Bildung aus Benzpinakolin⁶⁾ für unsymmetrisch halten, während Engler⁷⁾ gestützt auf die Darstellung aus dem Chlorid des Benzhydrols die symmetrische Formel annimmt. Diese Widersprüche können nur durch die Annahme von Umlagerungen gehoben werden, und es erscheint auch nicht unmöglich, dass sich die hier in Betracht kommenden, symmetrischen Kohlenwasserstoffe ähnlich den zugehörigen Pinakonen verhalten, welche unter gewissen Bedingungen sehr un-

1) Diese Berichte VI, 1501.

2) Ebendasselbst VII, 142.

3) Ebendasselbst VII, 1190.

4) Ebendasselbst VII, 140.

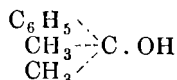
5) Ebendasselbst VII, 1125.

6) Ebendasselbst XI, 65.

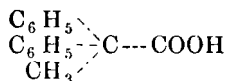
7) Ebendasselbst XI, 926.

beständig sind, leicht Wasser abspalten und Umlagerung zu Pinakolin erleiden.

Neben der oben erörterten Spaltung mit Natronkalk konnte das Verhalten des Pinakolins bei der Oxydation Aufschluss über seine Constitution geben. Ein Körper von der Formel II musste den bisherigen Erfahrungen zufolge Benzoësäure und ein Carbinol



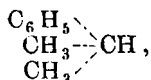
oder wahrscheinlicher dessen Oxydationsprodukte Acetophenon resp. Benzoësäure und Kohlensäure liefern, während von einer Verbindung der Formel III, in welcher die Gruppe CO wie in dem gewöhnlichen Pinakolin einerseits mit Methyl, andererseits mit einem complicirten tertiären Radical zusammenhängt, zu erwarten war, dass sie sich wie das erwähnte Pinakolin verhalten und eine substituirte Essigsäure: Diphenylmethylelessigsäure



oder deren weitere Zersetzungsprodukte: Diphenylmalonsäure, Benzophenon und CO_2 liefern würde. Der Versuch hat wie der Versuch mit Natronkalk zu Gunsten der Formel III entschieden, es findet die Bildung jener Säure statt, und gleichzeitig entsteht in wechselnder Menge Benzophenon, etwas Benzoësäure, aber keine Dicarbonsäure, deren Existenz unter den gegebenen Bedingungen wahrscheinlich nicht möglich ist. Die Diphenylmethylelessigsäure haben wir näher untersucht und in der folgenden Mittheilung beschrieben.

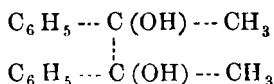
Wie oben erwähnt wurde, bleibt noch ein grosser Theil des aus dem Acetophenon durch Einwirkung von Zn und HCl entstehenden Produktes flüssig. Wir haben versucht, durch fractionirte Destillation daraus ein reines Produkt zu gewinnen aber ohne Erfolg. Die Hauptmenge geht von $300\text{--}310^\circ$ über, ziemlich constant bei $301\text{--}303^\circ$; eine grössere Menge sammelt sich auch unter 300° an, weniger über $310\text{--}320^\circ$. Diese letztere Fraction erstarrte bald, sie enthielt noch beträchtlich Pinakolin. Die Fractionen unter 300° setzten ebenfalls Krystalle ab, die sich einmal als identisch mit dem noch zu besprechenden Acetophenonpinakon erwiesen, bei einem zweiten Versuch aber noch einen zweiten, bei $107\text{--}108^\circ$ schmelzenden Körper enthielten. Auch die Hauptmenge, welche weder bei monatelangem Stehen noch bei starkem Abkühlen Krystalle absetzte, war ein Gemisch, wie sich dieses aus der Zersetzung durch Natronkalk und bei der Oxydation herausstellte. Beim Erhitzen mit Natronkalk erhielten wir nur wenig Benzoësäure neben Essigsäure und dem

oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, dagegen keine nachweisbare Mengen von



so dass entschieden nur wenig des Pinakolins II zugegen sein konnte, wohl aber noch Pinakolin III; bei der Oxydation wurde denn auch wieder Diphenylmethylelessigsäure erhalten. Wahrscheinlich wird auch α -Pinakolin (Formel I) zugegen gewesen sein, doch haben wir dieses nicht mit Sicherheit constatiren können.

Einen mit dem oben beschriebenen Pinakolin $C_{16}H_{16}O$ isomeren Körper hat C. Graebe ¹⁾ durch Behandeln von Acetophenon mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten. Graebe stellt verschiedene Formeln für diesen Körper auf, giebt aber der unserer Meinung nach am wenigsten wahrscheinlichen schliesslich den Vorzug. Nach den von uns bei den Pinakonen und Pinakolinen gemachten Erfahrungen dürfte jene Reaction wohl so verlaufen, dass in erster Linie Acetophenonpinakon



entsteht, welches unter dem Einfluss von HJ sich pinakolisirt und Pinakolin I oder II giebt.

Wir werden diese Verbindung natürlich mit in unsre Untersuchung hinein ziehen müssen und haben auch schon Versuche begonnen, um dieselbe aus dem Acetophenonpinakon darzustellen; hier sind wir aber auf einige Schwierigkeiten gestossen. Nach den vorliegenden Angaben bildet sich dasselbe (Schmelzp. 120^0) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrig-alkoholische Lösung von Acetophenon; dies ist in der That der Fall, aber die Ausbeute war bei unseren Versuchen verhältnissmässig gering, und ausserdem beobachteten wir das gleichzeitige Auftreten eines zweiten, in andern Formen krystallisirenden Körpers, welcher bei $107-108^0$ schmolz. Beide Körper entstehen auch, wie schon erwähnt wurde, in geringer Menge bei der Bildung der Pinakoline durch Salzsäure und Zink; bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure nach Linnemann scheint dagegen, wenn auch sehr langsam, nur die bei $120-121^0$ schmelzende Verbindung zu entstehen.

Diese letztere dürfte wohl das richtige Pinakon des Acetophenons sein, sie verhält sich aber abweichend vom Benzpinakon; während letzteres beim Schmelzen in Benzophenon und Benzhydrol zerfällt, kann ersteres ohne zu zerfallen über sein Schmelzpunkt erhitzt werden;

¹⁾ Diese Berichte VII, 1623.

nach Emmerling und Engler soll es sogar über 200° (wie hoch?) grösstentheils unzersetzt flüchtig sein, doch spricht dieser niedrige Siedepunkt entschieden für eine theilweise Dissociation. Von Acetylchlorid wird das Pinakon verändert, es geht aber weder in das oben beschriebene Pinakolin noch in den Graebe'schen Körper über, sondern es bildet sich eine dickliche, ölige Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. In seinem Verhalten gleicht es also nicht ganz dem Benzpinakon, was wohl durch das Vorhandensein von CH_3 an Stelle von C_6H_5 bedingt sein dürfte.

Die zweite Verbindung, welche von Acetylchlorid nicht verändert wird, ist uns noch ganz unklar und können wir erst dann Weiteres darüber mittheilen, wenn es uns gelingt, sie in grösseren Mengen zu erhalten.

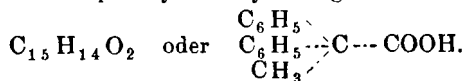
520. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Diphenylmethyleessigsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Säure erhält man, wie in der vorhergehenden Mittheilung gezeigt worden ist, durch Oxydation des bei 41° schmelzenden Acetophenonpinakolins. Als Oxydationsmittel wendet man das bekannte Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure an und erhitzt damit etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tage (zu lang andauernde Oxydation ist zu vermeiden) am umgekehrten Kühler. Mit Hilfe eines Dampfstromes werden dann unverändertes Pinakolin und die durch zu weit gehende Oxydation stets entstehenden Nebenprodukte: Benzophenon und etwas Benzoësäure, überdestillirt. Im Rückstande findet sich die Säure an Chromoxyd gebunden als grüne, harzige Masse; man filtrirt und zieht wiederholt mit Natronlauge aus, fällt aus der Natronflüssigkeit die Säure mit Salzsäure, löst in Ammoniak, kocht mit Thierkohle und fällt von Neuem mit Salzsäure aus. Die Diphenylmethyleessigsäure scheidet sich jetzt in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages ab und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Diphenylmethyleessigsäure



Krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in schönen, weissen, meist farnkrautartig verzweigten Blättchen, aus reinem Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten der Lösung in durchsichtigen, glänzenden, gut ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 173°,