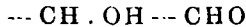


Die Ausbeute bleibt freilich hinter der berechneten zurück, doch entstehen so ansehnliche Mengen von Milchsäure, dass sie als das Hauptprodukt der Oxydation erscheint. Wahrscheinlich wird sich auch Brenztraubensäure bilden, während Oxydation der zuerst sich bildenden Spaltungsprodukte zu Essigsäure und Ameisensäure nur in untergeordnetem Maasse eingetreten sein kann, da andernfalls, wie schon oben bemerkt wurde, grössere Quantitäten von Kupfersalz und Aetznatron hätten verbraucht werden müssen.

Wahrscheinlich werden sich alle Verbindungen, welche die Gruppe  $\text{--- CO --- CH}_2 \text{ OH}$  enthalten, gegen Kupfersulfat und Alkali wie Acetyl- und Benzoylcarbinol verhalten, sie werden Produkte liefern, welche auch beim Vorhandensein der isomeren Gruppe



hätten entstehen müssen und es wird vorläufig noch schwer halten, beide Gruppen in complicirten Verbindungen zu unterscheiden.<sup>1)</sup>

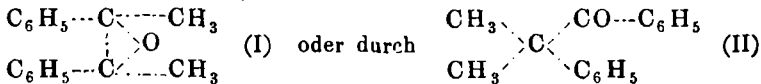
## 165. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline.

### V. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Mittheilung über das  $\beta$ -Pinakolin des Acetophenons,  $\left. \begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\} \text{C---CO---CH}_3$ , haben wir eines von C. Graebe durch Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff aus Acetophenon erhaltenen, isomeren Körper Erwähnung gethan; wir hielten es für wahrscheinlich, dass dieser Körper eins der noch theoretisch möglichen Pinakoline sei, also entweder durch:

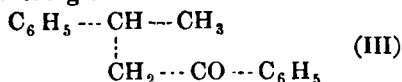


ausgedrückt werden müsse.

Wir haben den Körper jetzt eingehender studirt, doch ist es nicht gelungen, ihn mit Sicherheit als Pinakolin zu charakterisiren; nur so viel steht fest, dass er der ersteren Formel nicht entsprechen kann,

<sup>1)</sup> Es ist nicht unmöglich, dass einige Verbindungen, in denen man zur Zeit ihrer reducirenden Wirkungen wegen die Gruppe  $\text{--- CH . OH --- COH}$  annimmt, diese Gruppe gar nicht enthalten, sondern die isomere Gruppe  $\text{--- CO --- CH}_2 \text{ OH}$ . Eine derartige Vermuthung liegt z. B. für die Glucosen sehr nahe. Die reducirenden Wirkungen derselben erklären sich, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, ebenso leicht, wenn man die letztere Gruppe in ihnen annimmt; es wird weiter bei dieser Annahme erklärlich, warum einzelne derjenigen Zuckerarten, welche als Combinationen von 2 Molekülen Glucose angesehen werden müssen, nicht mehr redu-

unentschieden bleibt es, ob er durch die zweite Formel oder durch die von Graebe bevorzugte



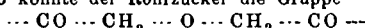
ausgedrückt werden muss.

Wir haben den betreffenden Körper, welchen wir leicht mit den von Graebe angegebenen Eigenschaften darstellen konnten, in ähnlicher Weise behandelt, wie die von uns untersuchten Pinakoline. Von Acetylchlorid und Benzoylchlorid wird die Verbindung nicht verändert, wodurch die  $\alpha$ -Pinakolinformel (I) ausgeschlossen ist. Brom addirt sich nicht, so dass auch eine Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ , durch direkte Condensation zweier Acetophenonmoleküle unter Austritt von Wasser entstanden, nicht vorhanden sein kann.

Am meisten Aufschluss durften wir durch Oxydationsversuche mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erwarten. Als Endprodukt der Oxydation mussten allerdings die in II und III formulirten Körper Benzoësäure liefern und die zu Ende geführte Oxydation konnte keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur der Verbindung geben. Als Zwischenprodukt konnte aber der Körper II ein Carbinol,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ , liefern und die Bildung desselben wäre ein sicherer Beweis für die Formel II gewesen, während der Körper III bei der Oxydation zunächst Acetophenon erwarten liess. Der Versuch hat nun ergeben, dass als greifbares Oxydationsprodukt nur Benzoësäure entsteht, und zwar lieferte ein Molekül zwei Moleküle Benzoësäure (aus 1 g erhält man 0.86 g statt der berechneten 1.1 g).

Weniger Erfolg durften wir uns von vornherein von der Einwirkung des Natronkalks versprechen. Derselbe wirkt auf die betreffende Verbindung nur bei sehr hoher Temperatur und auch dann nur langsam und unvollkommen ein. Wir haben 8—10 Stunden auf 380—400° erhitzen müssen, um Einwirkung zu erzielen. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Wasserstoff, der Inhalt, mit Wasserdämpfen destillirt, lieferte ein farbloses, lichtbrechendes Oel, welches bei 138—140° siedete und bei der Analyse 88.88 pCt. C und 9.30 pCt. H ergab. Der Rückstand von der Destillation enthielt neben unzersetzter Verbindung viel Benzoësäure.

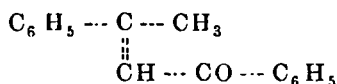
cirend wirken. Enthalten z. B. Dextrose und Levulose beide die Gruppe  
... CO --- CH<sub>2</sub> OH, so könnte der Rohrzucker die Gruppe



enthalten, durch welche keine Reduktion mehr bewirkt werden wird. Werden dagegen Dextrose und Levulose als wirkliche Aldehyde angesehen, so ist es nicht zu verstehen, wesshalb der Rohrzucker nicht mehr reducirend wirkt. Es dürfte zu weit führen, diesen Gegenstand hier eingehender zu erörtern, ich habe vielleicht später Gelegenheit, nochmals darauf zurückkommen zu können.

Th. Z.

Das Auftreten der Benzoesäure zeigt das Vorhandensein der Gruppe  $C_6H_5 \cdots CO \cdots$  an; bei glatter Spaltung sollte ausserdem ein Kohlenwasserstoff entstehen. Wie die Analyse zeigt, ist dieses nicht der Fall, es scheinen sich noch andere Produkte zu bilden. Aber, gleichgültig, ob das Pinakolin oder das Keton vorliegt, der Kohlenwasserstoff muss  $C_6H_5 \cdots CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$  sein, welcher 90 pCt. C und 10 pCt. H verlangt und bei  $151^{\circ}$  siedet. Es ist uns nicht gelungen, mit Sicherheit nachzuweisen, ob in dem obigen Produkt von  $138-140^{\circ}$  wirklich Isopropylbenzol enthalten ist oder nicht. Es bleibt demnach noch unentschieden, ob der von Graebe erhaltene Körper ein Pinakolin des Acetophenons oder ein eigenthümliches Keton ist. In letzterem Falle müsste die Reaktion in 2 Phasen verlaufen, zunächst würde

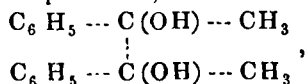


sich bilden und dieses dann in den durch den Jodwasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoff übergehen.

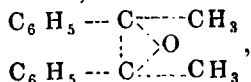
#### Acetophenonpinakon.

Dieses Pinakon lässt sich am besten durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Ketons in verdünntem Alkohol darstellen <sup>1)</sup>. Die Ausbeute ist indessen keine gute, da gleichzeitig beträchtliche Mengen von secundärem Alkohol und von harzigen Produkten gebildet werden. Auch nach der Methode von Linnemann lässt es sich darstellen, doch ist die Ausbeute hier eine noch geringere.

Das Acetophenonpinakon,



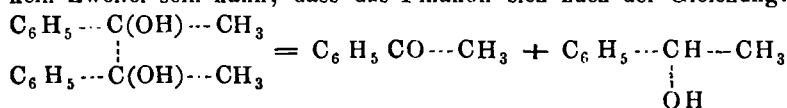
zeigt im Allgemeinen das charakteristische Verhalten der beiden früher untersuchten Pinakone; es lässt sich durch Erhitzen in Keton und secundären Alkohol spalten, es geht unter dem Einfluss verschiedener Reagentien in ein Pinakolin, und zwar in das früher beschriebene  $\beta$ -Pinakolin,  $C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \cdots C \cdots CO \cdots C_6H_5 \\ \cdots CH_3 \end{matrix}$ , über, aber die Umsetzung und Spaltung erfolgt hier bei weitem weniger leicht und glatt. Die Bildung des  $\alpha$ -Pinakolins,



haben wir bei keiner Reaktion beobachten können.

<sup>1)</sup> Den früher erwähnten, bei  $107-108^{\circ}$  schmelzenden Körper haben wir bei den späteren Versuchen nicht wieder beobachten können.

Während das Benz- und Tolyphenylpinakon sich schon beim Schmelzen spalten, kann das Acetophenonpinakon längere Zeit gekocht werden, ohne dass vollständige Spaltung eintritt; ein in den Dampf gebrachtes Thermometer zeigt dann etwa 245°, doch ist diese Temperatur nicht der Siedepunkt des Pinakons; in den dampfförmigen Produkten sind, neben unverändertem Pinakon, secundärer Alkohol und Keton enthalten, es tritt deutlich der Geruch nach Acetophenon auf und beim Erkalten bleibt ein Theil der Substanz flüssig. Auch durch Erhitzen auf 260—270° im geschlossenen Rohr lässt sich keine vollständige Zersetzung erzielen; dieselbe tritt erst ein, wenn man längere Zeit auf 280—300° erhitzt. Wir haben eine Trennung der Spaltungsprodukte nicht versucht, da nach den früheren Erfahrungen kein Zweifel sein kann, dass das Pinakon sich nach der Gleichung:



zersetzt. Wie bei der Spaltung des Benzpinakons bildet sich auch hier stets etwas Wasser, was wahrscheinlich auf einer Reaktion der beiden Spaltungsprodukte beruht.

Concentrirte Salzsäure sowie verdünnte Schwefelsäure (1:3) entziehen beim Erhitzen auf 140—150° dem Pinakon die Elemente von Wasser und verwandeln es in das früher beschriebene  $\beta$ -Pinakolin. Dieselbe Umwandlung findet, wenn auch langsam, beim einfachen Kochen mit den genannten Säuren statt; sie lässt sich auch in alkoholischer Lösung, sowie durch Erhitzen mit Eisessig auf 160—170° erreichen. Wir haben diese Umwandlungen häufig wiederholt, weil wir hofften, das  $\alpha$ -Pinakolin erhalten zu können, doch ist dieses nicht gelungen. Aus den meist harzigen oder öligen Reaktionsprodukten haben wir als gut charakterisirten Körper immer nur das  $\beta$ -Pinakolin erhalten können.

Acetylchlorid, welches das Benz- und Tolyphenylpinakon leicht und glatt in das  $\beta$ -Pinakolin verwandelt, wirkt auf Acetophenonpinakon in anderer Weise ein; letzteres wird in einen öligen, chlorhaltigen Körper übergeführt, welcher vielleicht ein ätherartiges Derivat des Pinakons ist.

Auch Essigsäureanhydrid reagirt in besonderer Weise auf das in Rede stehende Pinakon; während Benz- und Tolyphenylketon durch Essigsäureanhydrid nicht verändert oder, wenn damit hoch genug erhitzt, einfach in Hydrol und in Keton zerfallen, verliert das Acetophenonpinakon beim Erhitzen mit dem Anhydrid auf 180—200° Wasser, geht dabei aber nicht in ein Pinakolin, sondern in einen Kohlenwasserstoff über. Neben viel Harz erhielten wir einen öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, welcher bei längerem Stehen erstarrte und

dann aus Alkohol in langen, farblosen Prismen krystallisirte, welche bei 49—49.5° schmolzen. Eine Analyse ergab 90.96 pCt. C und 7.08 pCt. H, während ein Körper von der Formel  $C_{16}H_{14}$ , d. h. Pinakon —  $2H_2O$ , verlangt 93.2 pCt. C und 6.8 pCt. H. Wir können nicht entscheiden, ob der Ausfall an Kohlenstoff durch Verunreinigung oder durch unvollständige Verbrennung hervorgerufen worden ist, da bei der weiteren Reinigung der Körper plötzlich eine harzige Beschaffenheit annahm und zwar, wie es scheint, durch den Einfluss des Lichtes.

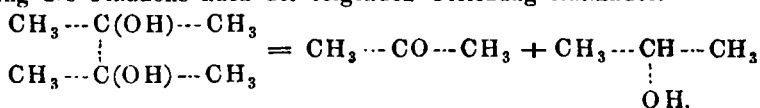
#### Acetopinakon.

Bei diesem Pinakon, welches schon durch Friedel, Butlerow und Andere eingehend untersucht worden ist, haben wir uns auf Versuche zur Spaltung desselben und zur Herstellung des  $\alpha$ -Pinakolins beschränkt. Wir haben dann weiter noch einige Versuche angestellt, um das Pinakon in einen zusammengesetzten Aether überzuführen. Es schien uns dies Letztere einiges Interesse zu verdienen, da es bis jetzt nicht gelungen ist, Ketonpinakone in derartige Aether überzuführen, die Existenzfähigkeit derselben aber durch die Untersuchungen von Pawlow <sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht wird, welcher aus dem Bromid des Tetramethyläthylens durch Einwirkung von essigsauerm Silber und nachheriges Verseifen das gewöhnliche Pinakon, wenn auch nur in geringer Menge, erhielt.

Was zunächst die Spaltbarkeit des Pinakons anbetrifft, so verhält sich dasselbe in dieser Hinsicht wie die anderen Pinakone, doch es lässt sich in Aceton und Isopropylalkohol spalten, nur erfordert die Spaltung eine verhältnissmässig sehr hohe Temperatur. Beim Erhitzen auf 360—400° im geschlossenen Rohr bleibt das Pinakon ganz unverändert; dasselbe ist der Fall, wenn es in Dampfform durch eine Glasröhre geleitet wird, welche im Bleibade bis nahe zum Erweichen (5—600°) erhitzt worden ist. Erst beim Durchleiten durch ein schwach roth glühendes, mit Glasstücken gefülltes Rohr tritt die erwähnte Spaltung ein; aber auch hier ist mehrfaches Durchleiten nöthig, wenn grössere Mengen des Pinakons zersetzt werden sollen. Die Spaltung scheint ganz glatt zu verlaufen, wenigstens findet keine Abscheidung von Kohle statt. Eine vollständige Trennung der beiden Spaltungsprodukte haben wir nicht erreichen können, das Aceton lässt sich allerdings verhältnissmässig leicht rein abscheiden, nach vorläufiger Trennung durch fraktionirte Destillation kann man es an saures schwefligsaures Natron binden und diese Verbindung wieder zersetzen. Aus den höher siedenden Antheilen versuchten wir das Jodid des Isopropylalkohols durch Einwirkung von Jod und Phosphor zu erhalten,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 122.

doch sind wir hier zu keinem ganz reinen Produkte gekommen. Unsere Beobachtungen lassen indessen keinen Zweifel, dass die Spaltung des Pinakons nach der folgenden Gleichung stattfindet:



Eine Umwandlung des Pinakons in  $\alpha$ -Pinakolin ist uns hier ebensowenig gelungen, wie beim Acetophenonpinakolin. Alle Reagentien, welche Pinakolinbildung veranlassen, führen sofort zu dem bekannten  $\beta$ -Pinakolin. Auch direkt aus dem Aceton haben wir das  $\alpha$ -Pinakolin nicht erhalten können, weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung reagirte Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure in bemerkenswerther Weise auf das Aceton.

Auch in Bezug auf Aetherbildung sind wir zu negativen Resultaten gekommen. Wir versuchten zunächst durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung des Pinakons in Aether das Natriumalkoholat zu bereiten und dieses dann durch Acetylchlorid und Benzoylchlorid in Aether überzuführen. Das Natrium wirkt auch scheinbar ein, doch gelang es nicht, ätherartige Verbindungen darzustellen.

Weitere Versuche wurden dann mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid angestellt. Ersteres führt zu chlorhaltigen Verbindungen, letzteres entzieht, wie beim Acetophenonpinakon Wasser und scheint zu Kohlenwasserstoffen zu führen. Das Pinakon wurde mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt, der Inhalt mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Wasserdämpfen destillirt; es ging ein Oel über, welches nach dem Trocknen grössere Fraktionen bei  $200\text{--}210^\circ$  und bei  $260\text{--}270^\circ$  gab; dieselben ergaben 81.4 pCt. C und 11.5 pCt. H und 83.07 pCt. C und 11.8 pCt. H. Die Fraktion  $200\text{--}210^\circ$  wurde mit Natrium behandelt, der Siedepunkt hatte sich nicht vermindert, eine Verbrennung ergab 83.8 pCt. C und 11.75 pCt. H. Weitere Reinigungsversuche haben wir unterlassen, da wir die Untersuchung augenblicklich nicht nach dieser Richtung fortsetzen können.

Mit diesen Versuchen müssen wir vorläufig die Untersuchung der Ketonpinakone abschliessen. Manche Punkte bedürfen noch weiterer Aufklärung, doch will es uns scheinen, als könnte man aus den mitgetheilten, an vier, zum Theil ganz verschiedenen Pinakonen gemachten Beobachtungen auf das allgemeine Verhalten dieser Körperklasse schliessen.

Zunächst darf wohl angenommen werden, dass alle Ketonpinakone sich in höherer Temperatur in Keton und Isoalkohol spalten, dass

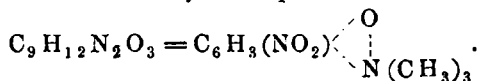
diese Spaltung bei den Pinakonen mit Benzolresten leicht, bei denen mit Alkoholradialen verhältnissmässig schwer erfolgt. Weiter hat es sich gezeigt, dass den Pinakonen zwei Arten von Pinakolinen entsprechen, von denen das eine ( $\beta$ ) sich leicht, das andere ( $\alpha$ ) dagegen nur schwer erhalten lässt, aus den Pinakonen mit Benzolresten hat das letztere dargestellt werden können. Beide Pinakoline können dann auch direkt aus den Ketonen erhalten werden, doch ist dieses für das  $\alpha$ -Pinakolin bis jetzt nur bei den rein aromatischen Ketonen gelungen, bei denen, welche zugleich Alkoholradial (Acetophenon) enthalten, hat nur das  $\beta$  dargestellt werden können und die Ketone der Fettreihe scheinen auch dieses nicht direkt zu liefern. Endlich scheint kein Ketonpinakon ein wirklicher, zweierthiger Alkohol zu sein.

166. Peter Griess: Ueber eine neue Art von Ammoniumverbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Trimethylnitrophenolammonium,



Die Darstellung dieser Base geschieht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das zuerst von Laurent und Gerhardt beschriebene Amidonitrophenol:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{OH}$ , und zwar wird dabei ebenso verfahren, wie bei derjenigen der in meiner vorigen Mittheilung erwähnten Trimethylphenolammoniumbasen. Uebrigens ist es durchaus nicht nöthig, dass man sich zum Freimachen des Trimethylnitrophenolammoniums aus seinen Salzen des Silberoxyds oder kohlen-sauren Silbers bediene, sondern es kann dieses viel zweckmässiger durch Kalilauge bewerkstelligt werden. Man setzt diese zu einer kochend gesättigten, wässrigen Lösung dieser Salze und lässt darauf erkalten, wobei sich der grösste Theil der neuen Base in Krystallen abscheidet, während der Rest durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden kann. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser liefert sie vollkommen rein.

Das Trimethylnitrophenolammonium krystallisirt in gelben, glänzenden, stark bitter schmeckenden Nadeln, oder auch in länglichen Täfelchen. Sowohl in kochendem Wasser, als auch in kochendem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, wogegen es in der Kälte von diesen Flüssigkeiten nur wenig und von Aether und Benzol gar nicht aufgenommen wird. Auf Pflanzenfarben zeigt es keine Reaktion.