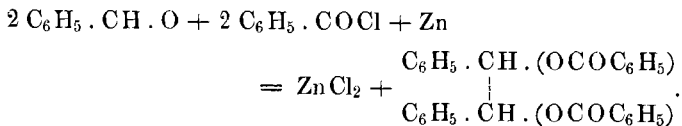


überwiegender Menge. Der Process verläuft auch hier nach der Gleichung:



Die Gesamtausbeute ist gering.

Berlin. Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

### 230. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzophenon bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 16. April.)

Acetylchlorid im Ueberschuss wirkt heftig auf eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von Benzophenon ein. Der Aether geräth in heftiges Sieden und nach wenigen Minuten scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die Masse mit kochendem Chloroform oder Benzol extrahirt. Durch Verdampfen oder auf Zusatz von Petroläther scheiden sich feine, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform, dem man etwas absoluten Alkohol zugesetzt hat, zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 178—179°.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$
	I.	II.	
C	89.34	89.35	89.65 pCt.
H	5.92	5.82	5.74 »

Eigenschaften und Analyse des Körpers deuten darauf hin, dass derselbe  $\alpha$ -Benzpinakolin ist.

Da Letzteres nach Zagumenny<sup>1)</sup> beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge quantitativ in Triphenylmethan und Benzoëssäure zerfällt, so führte ich diesen Versuch mit der bei meiner Reaktion entstandenen Substanz aus und erhielt glatt Triphenylmethan und Benzoëssäure. Ersteres zeigte, aus Alkohol in grossen Blättern krystallisirend, den Schmelzpunkt 93°, aus Benzol wurde es in den charakteristischen, bei 75° schmelzenden, an der Luft schnell verwitternden Krystallen erhalten, letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt und schmolz bei 121°.

Die Ausbeute an reinem  $\beta$ -Benzpinakolin ist auf diesem Wege quantitativ, wenn man bei der Reaktion ungefähr das Vierfache der

<sup>1)</sup> Journ. d. russ.-chem. Ges. 12, 429.

theoretischen Menge an Acetylchlorid anwendet. Lässt man nur die theoretische Menge Acetylchlorid (4.5 g Acetylchlorid auf 10 g Benzophenon) einwirken, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers eine in langen, feinen Nadeln krystallisierende Substanz, welche auch in reichlicher Menge in dem rückständigen Zinkstaube enthalten ist und demselben am besten durch Chloroform entzogen wird. Die Substanz wird behufs vollständiger Reinigung in Chloroform gelöst und das doppelte Volum absoluten Alkohols zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $196^{\circ}$  aus. Beim langsamen Verdunsten aus Chloroform erhielt man den Körper in centimeterlangen, dicken, wohlausgebildeten Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{20}O$
C	89.41	89.65 pCt.
H	5.82	5.74 »

Durch längeres Erhitzen mit Eisessig und Acetylchlorid geht der Körper in das bei  $178-179^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Benzpinakolin über, welches durch alkoholisches Kali in Triphenylmethan und Benzoësäure zerlegt wurde. Die vorliegende Substanz ist somit  $\alpha$ -Benzpinakolin, welches von Thörner und Zincke<sup>1)</sup> durch Reduktion von Benzophenon, von A. Behr<sup>2)</sup> durch Oxydation von Tetraphenyläthylen erhalten wurde. Die Ausbeute ist fast quantitativ, es bilden sich nur sehr geringe Mengen von  $\beta$ -Benzpinakolin, welche beim Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol in Lösung bleiben.

Bei Einwirkung des zwei- bis zweieinhalbfachen der theoretischen Menge Acetylchlorid auf Benzophenon und Zinkstaub entsteht eine Substanz, welche aus Alkohol in kleinen, halbkugelig gruppirten, feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $158-159^{\circ}$  krystallisirt.

Auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt constant. Es ist höchst wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Thörner und Zincke zuerst<sup>3)</sup> für  $\alpha$ -Benzpinakolin hielten, später<sup>4)</sup> aber als ein Gemenge der beiden Pinakoline erkannten.

Es ist mir gelungen, dieselben zu trennen, indem ich die Substanz in Chloroform löste und mit dem gleichen Volum kochenden Alkohols versetzte.

Gewöhnlich scheiden sich zuerst die langen Nadeln des  $\alpha$ -Pinakolins mit wenig warzenförmig krystallisirendem unreinem  $\beta$ -Pinakolin vermischt aus. Durch Filtration, mechanisches Auslesen der  $\beta$ -Pinakolin-Kryställchen und oftmaliges Umkrystallisiren erhielt ich reines  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzpinakolin.

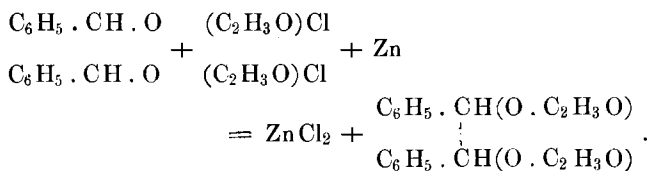
<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1396.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 277.

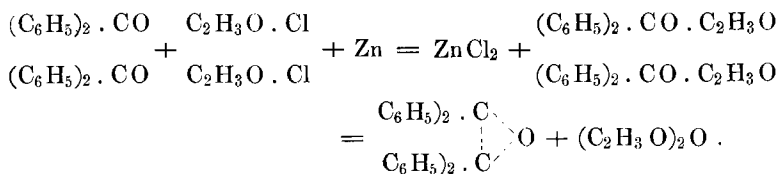
<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 65.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 1396.

Vor einiger Zeit zeigte ich, dass durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub Hydrobenzoïnbiacetat entsteht und drückte diesen Vorgang durch folgende Gleichung aus:



Die glatte Bildung von  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Benzpinakolin macht es wahrscheinlich, dass in dem oben beschriebenen Falle die Reaktion in analoger Weise verläuft, dass sich also intermediär das unbeständige Benzpinakonbiacetat bildet, welches sogleich in  $\alpha$ -Benzpinakolin und Essigsäureanhydrid zerfällt. (Der Geruch an Essigsäureanhydrid macht sich in der That bemerkbar.)



Im Ueberschuss vorhandenes Acetylchlorid verwandelt hierauf das  $\alpha$ -Benzpinakolin in  $\beta$ -Benzpinakolin.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

### 231. C. Paal: Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigäthers.

(Eingegangen am 16. April.)

Vor Kurzem theilte ich mit <sup>1)</sup>, dass durch Verseifen des Acetophenonacetessigäthers,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit kalter,



verdünnter Kalilauge unter Kohlensäureabspaltung ein Doppelketon  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (Acetophenonacetone) und durch Einwirkung von alkoholischem Kali eine Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$  entstehe. Ich habe die Untersuchung dieser beiden Verbindungen fortgesetzt und, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, theile ich doch die bis jetzt erhaltenen Resultate mit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2865.