

Ber. für $C_{25}H_{33}(CH_3)_3O_2$	Gefunden
C 66.40	66.46 pCt.
H 8.30	8.64 »

Der Aethyläther wurde ebenfalls dargestellt, jedoch bis jetzt nicht krystallisirt erhalten.

St. Petersburg, im Mai 1886. Forstwissenschaftliches Institut.

318. F. Szymanski: Das Methylpropylpinakolin.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ausgangsmaterial diente der Natracetessigsäureäthylester, welcher durch Zersetzung mit der berechneten Menge Jodäthyl in den Aethylacetessigester und dieser durch Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure¹⁾ bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung in das Methylpropylketon übergeführt wurde. Das Keton wurde nach dem von Wislicenus²⁾ gelegentlich der Darstellung seines Methyl- β -butylpinakons angegebenen Verfahren zu dem entsprechenden Pinakon reducirt. Um die Ausbeute an letzterem zu erhöhen, wurde das Methylpropylcarbinol, das bei der Behandlung des Ketons mit nascentem Wasserstoff als Hauptproduct auftrat, mit der berechneten Menge von Kaliumbichromat, das in 8procentiger Lösung zur Anwendung kam, zu Keton oxydirt, wobei man nach dem Vorgange von Lieben zweckmässig in der Weise verfuhr, dass man die Kaliumbichromatlösung in zwei gleiche Theile theilte und den einen Theil mit dem Carbinol, den anderen mit der zur Zerlegung der Gesamtmenge des Kaliumsalzes nöthigen Schwefelsäure mischte und letztere Mischung zu der ersteren aus einem Scheidetrichter allmählich hinzusetzte. Durch ein ungefähr eine halbe Stunde dauerndes Erwärmen des Kolbeninhaltes auf dem Wasserbade war die Reaction zu Ende geführt. Das Keton, dessen Löslichkeit in Wasser bedeutend geringer ist, als diejenige des entsprechenden Alkohols, schied sich als eine Oelschicht auf der Salzlösung ab, es wurde abgehoben, mit geglühter Potasche getrocknet, rectificirt und zu Pinakon verarbeitet. Durch mehrtägiges Kochen mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser ging das Pinakon in Pinakolin über, das mit den Wasserdämpfen überdestillirt und mit Potasche getrocknet wurde. Durch recht oft wiederholtes Fractioniren

¹⁾ Böcking, Ann. Chem. Pharm. 214, 17.

²⁾ Ibid. 219, 319.

liess sich das Destillat, das noch eine geringe Menge von unangegriffen gebliebenem Pinakon und als Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon Spuren eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes enthielt, in mehrere Fractionen zerlegen, von denen die zwischen 180—187° siedende bei weitem die Hauptmenge ausmachte. Diese letztere wurde in eine solche, die zwischen 180—182°, und eine solche, die zwischen 182—187° übergang, getrennt.

Fraction 180—182° (I) lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0.0760 g Substanz gaben 0.2165 g Kohlensäure und 0.0877 g Wasser.

0.0546 g Substanz gaben 0.1558 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser.

Fraction 182—187° (II):

0.5276 g Substanz gaben 1.4896 g Kohlensäure und 0.6114 g Wasser.

0.0854 g Substanz gaben 0.2402 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.

Fraction 187—189° (III):

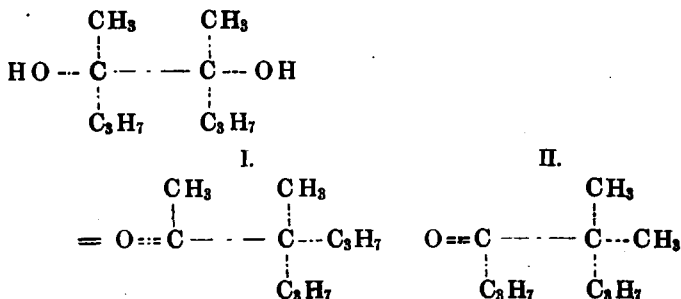
0.0571 g Substanz gaben 0.1573 g Kohlensäure und 0.0626 g Wasser.

Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O	Gefunden					
	I.		II.		III.	
C 76.92	77.65	77.76	76.97	77.05	75.13 pCt.	
H 12.82	12.82	12.81	12.86	12.82	11.78 >	
O 10.26	—	—	—	—	— >	

Wie man sieht, besitzt die zwischen 182—187° siedende Fraction die der Pinakolinformel entsprechende Zusammensetzung.

Das Methylpropylpinakolin stellt eine leichte, schwach gelb gefärbte, stark kampherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 182—187° (uncorr.) siedet.

Der Theorie nach kann dem Pinakolin, je nach der bei seiner Bildung aus dem Pinakon stattfindenden Wanderung der einen oder der anderen Alkylgruppe:



entweder die Formel I, wo an das Carbonyl das Methylradical, oder die Formel II, wo an das Carbonyl das Propylradical angelagert ist, zukommen.

Ausgehend von der Ansicht, dass sich Pinakoline, welche die $\text{CH}_3\text{—CO}$ -Gruppe enthalten, dem Natriumbisulfit gegenüber ebenso verhalten mögen, wie methylhaltige Ketone, hatte ich zunächst versucht, die Constitution des in Rede stehenden Pinakolins aus seinem Verhalten zum Natriumbisulfit zu erschliessen, indem dann das Pinakolin von der Formel I sich mit dem Bisulfit verbinden, das Pinakolin von der Formel II in Lösung bleiben müsste. Zu dem Zwecke wurde die (geringere) zwischen $180\text{—}182^\circ$ siedende Fraction mit frisch bereitetem, möglichst concentrirtem Natriumbisulfit in der Wärme und in der Kälte behandelt. Doch konnte eine krystallinische Verbindung des Pinakolins mit dem Natriumsalz nicht erhalten werden. Ebenso wenig konnte eine solche Verbindung des Pinakolins mit Phenylhydrazin, das man als salzsaures Salz in schwach essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat in den von Emil Fischer angegebenen Verhältnissen¹⁾ bald in der Wärme, bald in der Kälte auf das letztere hat einwirken lassen, erhalten werden. Oxydationsversuche haben wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials zu einem über allen Zweifel erhabenen Resultat bislang nicht geführt.

Zum Schluss sage ich Hrn. Professor J. Wislicenus für das freundliche Entgegenkommen und die Unterstützung, die er mir während meines Aufenthalts in seinem Laboratorium gewährt hat, meinen aufrichtigen Dank.

Posen, den 26. Mai 1886.

319. M. Lesnik und M. Nencki: Ueber das Verhalten des α - und des β -Naphtols im Organismus.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wird das dem Organismus zugeführte Phenol grösstentheils als Phenolätherschwefelsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ausgeschieden. Ein Theil des Phenols wird weiter zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt, welche ebenfalls den Thierkörper als Aetherschwefelsäuren verlassen. Wie Schmiedeberg²⁾ ferner vor einigen Jahren gezeigt

¹⁾ Diese Berichte XVII, 573.

²⁾ Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakolog. Bd. 14, S. 307, 1881.