

maassen reinigen. Das Gewicht des gelblichen amorphen Körpers ist ungefähr gleich der Summe der angewandten Mengen Keton und Aldehyd. Er schmilzt zwischen 100° und 110° . Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalinlösung ergaben 694 und 629, die Analysen von 2 durch fractionirtes Fällen gewonnenen Proben Folgendes:

I. C 82.0, 81.9, 82.6. II. 82.2, 81.8, 82.0.

H 7.0, 7.0, 6.9. 6.7, 6.9, 6.9.

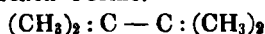
Auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz und des ähnlichen Körpers aus Phoron wurde verzichtet, da die Bromirung, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. A. ebenfalls zu amorphen Producten führen. Der im Phoron und Mesityloxyd enthaltene Rest $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}$ nimmt wahrscheinlich unter dem Einfluss der Natronlauge Wasser auf, verwandelt sich, wenn auch nur vorübergehend, in $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}$ und ermöglicht hierdurch die Verbindung mit Benzaldehyd. Nachweisbar ist die Existenz eines solchen Additionsproductes mit Wasser nicht, denn Phoron bleibt beim Stehen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge fast unverändert und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung im Wasserbad zersetzt.

406. D. Vorländer und F. Kalkow: Ueber Benzalpinakolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahr hat Delacre ¹⁾ die Ansicht geäußert, dass die bisher allgemein angenommene Constitution des Pinakolins als Methyl-tertiärbutyl-ke-ton nicht die richtige sei; er glaubt vielmehr, Gründe zu Gunsten der von Friedel und Silva aufgestellten, aber in Vergessenheit gerathenen Formel



O

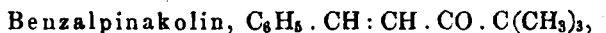
anführen zu können. Ueberraschend ist es, dass nach Delacre das von Butlerow aus Trimethyllessigsäurechlorid und Zinkmethyl ²⁾

¹⁾ Compt. rend. 122, 1202; 123, 245.

²⁾ Zinkalkylsynthesen sind zur Constitutionsbestimmung nicht in dem Umfang verwendbar, wie häufig angenommen wird. Man findet in der Literatur die Angabe, dass die unsymmetrische Constitution des Succinylchlorids dadurch erwiesen wird, dass es mit Zinkäthyl γ -Diäthyl-oxybuttersäure entstehen lässt. Wenn aber das Succinylchlorid symmetrisch gebaut ist, so kann aus 2 Mol. Zinkäthyl und der einen der beiden COCl-Gruppen kaum etwas anderes, als ein tertiärer Alkohol sich bilden, d. h. Diäthyl-oxybuttersäure oder ihr Anhydrid. — Nichts sagend ist in diesem Fall

erhaltene Product nicht mit Pinakolin identisch sein soll¹⁾. Steht doch dieser Angabe die unanfechtbare Thatsache gegenüber, dass aus Pinakolin Trimethyllessigsäure bezw. Trimethylbrenztraubensäure²⁾ hervorgeht!

Diese Widersprüche machten es wünschenswerth, die Constitution des Pinakolins von Neuem zu bestimmen, und wir können mit Hilfe der Benzaldehydreaction zeigen, dass ein Zweifel an der gebräuchlichen Constitution des Pinakolins als Keton nicht zulässig ist.



entsteht leicht bei Zimmertemperatur aus Pinakolin (20 g) und Benzaldehyd (21.2 g), welche in 75 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser und 20 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst sind. Das anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, ölige Reactionsproduct sinkt nach einigen Tagen zu Boden und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. In der Flüssigkeit ist nach 9-tägigem Stehen unveränderter Benzaldehyd nicht mehr nachweisbar.

Man kann das Product sogleich absaugen, mit Wasser waschen und aus Weingeist umkrystallisiren, oder man lässt den Alkohol freiwillig verdunsten und destillirt das in Aether aufgenommene und getrocknete Benzalpinakolin im Vacuum, wobei es unter 25 mm Druck

auch die Reduction des Succinylchlorids zu Butyrolacton. Von einer Aldehydcarbonsäure oder einem Succindialdehyd als durchaus möglichen Zwischenproducten der Reduction ist nach bekannten Analogien der Uebergang in γ -Oxybuttersäure zu erwarten. — Ferner wird sehr oft die Arbeit von Auger über das Verhalten des Säurechlorids gegen Benzol und Aluminiumchlorid citirt, obgleich alle Erfahrungen dazu führen, Aluminiumchloridsynthesen zur Constitutionsbestimmung von Halogenalkylen und -acylen nicht zu verwerthen. — Schliesslich ist das sogenannte asymmetrische Succinamid, wenn überhaupt ein einheitlicher Körper, nach Auger's eigener Beschreibung jedenfalls kein Diamid, und die Bildung eines asymmetrischen Imids kann ohne weiteres vor sich gehen, wenn die Succinaminsäure mit dem Rest $-C(OH):NH$ sich in Anhydrid verwandelt. Alle diese Betrachtungen gelten in gleicher Weise für das Phtalylchlorid und seine Umwandlungsproducte.

D. V.

¹⁾ Delacre findet als Unterschied zwischen Pinakolin aus Pinakon und zwischen Pinakolin aus Trimethyllessigsäurechlorid, dass ersteres mit gesättigter Bromwasserstoffsäure einen Niederschlag von Tetramethyläthylen-dibromid (v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563) giebt, letzteres nicht. Nach unseren Versuchen entsteht aus reinem Pinakolin und rauchender Bromwasserstoffsäure keine Spur einer Fällung von Dibromid, wohl aber aus pinakonhaltigem Pinakolin.

²⁾ Glücksmann, Wien. Monatsh. 10, 777.

bei 154° übergeht und in der Vorlage bald erstarrt. Nebenproducte entstehen bei der Reaction nicht; es wurden gewonnen 37.0 g statt der berechneten 37.6 g.

Schmp. 41°, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in kochendem Wasser; krystallisirt aus wässrigem Alkohol in schönen flachen Prismen; etwas flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe riechen eigenartig, nicht unangenehm.

Analyse: Ber. Procente: C 82.96, H 8.51.
Gef. » » 82.64, 83.05, » 8.87, 8.79.

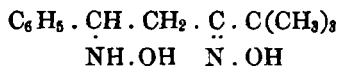
Einwirkung von Hydroxylamin.

Durch Einwirkung von 1—2 Mol. freiem Hydroxylamin in kochender, wässrig-alkoholischer Lösung gelingt es nicht, aus Benzalpinakolin ein in Salzsäure oder Natronlauge vollständig lösliches Product zu erhalten. Dies entsteht erst in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von salzsaurem Hydroxylamin (4—5 Mol.) und der entsprechenden Menge Soda nach 8-stündigem Kochen. Nach dem Abdampfen des Alkohols oder auf Zusatz von Wasser erhält man eine aus Wasser und wenig Alkohol in Nadeln krystallisirende, chlorfreie Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{20}N_2O_2$ hat (Benzalpinakolinnoxim + Hydroxylamin).

Schmp. 145—146°; löslich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge, wird aus der sauren Lösung durch Natriumcarbonat unverändert gefällt; reichlich löslich in Aether, Chloroform und Benzol, kaum in Wasser; reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte.

Analyse: Ber. Procente: C 66.10 H 8.47 N 11.87.
Gef. » » 66.68, 66.27, » 8.55, 8.57, » 12.05, 11.97.

Die Verbindung bildet sich vielleicht durch Anlagerung von $NH_2 \cdot OH$ an die Doppelbindung



und würde dann den Substanzen nahe stehen, welche Harries und Lehmann¹⁾ aus Phoron dargestellt haben²⁾.

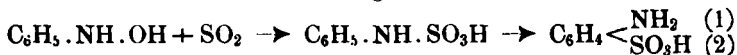
Es ist auffällig, dass Benzalpinakolin und Benzalacetone sich in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin unterscheiden; aus Benzalacetone entsteht auch in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin hauptsächlich das normale Oxim³⁾ (Schmp. 115°).

¹⁾ Diese Berichte 30, 230.

²⁾ Vergl. auch Tiemann, diese Berichte 30, 251.

³⁾ Diese Berichte 19, 1518; 20, 923.

Ferner dürfte auch die unlängst aufgeworfene Frage »entsteht Orthoanilinsulfosäure aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd unabhängig von der gleichzeitig gebildeten Phenylsulfaminsäure oder aber als Umwandlungsproduct derselben« durch die heute mitgetheilten Versuche im Sinne der zweiten obiger Eventualitäten entschieden sein:



Umlagerung von Phenylsulfaminsäure in o-Anilinsulfosäure.

9 g anilidosulfonsaures Kalium²⁾ wurden mit einer Lösung von 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in 25 ccm Eisessig allmählich unter Kühlung vermischt und etwa 80 Stunden im Eisschrank belassen. Alsdann wurde der Kolbeninhalt, welcher auch bei Zimmertemperatur einen dicken Krystallbrei bildete, durch andauerndes Kochen mit viel Wasser theilweise entsäuert, mit Baryt alkalisirt und nach der Filtration des Baryumsulfats durch Dampfdestillation von geringen Mengen (im Condenswasser verbleibenden) Anilins befreit.

Der mit Schwefelsäure stark angesäuerte und abermals filtrirte Destillationsrückstand lieferte nach hinreichendem Einengen beim Erkalten einen Krystallanschluss im Gewicht von nahezu 4 g, welcher fast reine Orthoanilinsulfosäure darstellte. Einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, erwies sie sich krystallwasserfrei — entsprechend den Angaben³⁾ von Thomas — und ergab

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.13.

Zu weiterer Identificirung verwandelten wir sie folgeweis in Orthodiazobenzolsulfosäure, Orthochlorbenzolsulfonsäure, deren Chlorid und Amid. Letzteres krystallisirte aus erkaltendem Xylol in seideglänzenden Nadeln, schmolz constant bei 188° — genau übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat — und zeigte folgenden Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.28. (Kunz)

¹⁾ vgl. die Bildung von Diazobenzolsäure aus Anilinnitrat, diese Ber. 28, 400.

Dass Anilin durch Chlorsulfosäure oder rauchende Schwefelsäure in der Kälte in Phenylsulfaminsäure umgewandelt wird, ist von W. Traube schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden (diese Berichte 23, 1654).

²⁾ Aus reinem Baryumsalz durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat. Ersteres enthielt mittels Säure abspaltbaren Schwefel 12.65 resp. 12.40 pCt. Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{aq}$: 12.37 pCt.

³⁾ Ann. d. Chemie 186, 128.

Schmp. 133°; reagirt neutral; unlöslich in Natronlauge; löslich in Alkohol und Chloroform, kaum löslich in Aether; krystallisirt aus kochendem Wasser oder Benzol in flachen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 72.88, H 8.50, N 5.67.
Gef. » » 72.82, » 8.72, » 5.93.

Dibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

Giebt man 1 Molekül Brom zu einer mit kaltem Wasser gekühlten Lösung von 1 Molekül Benzalpinakolin in Chloroform, so wird das Halogen ohne Bromwasserstoffabspaltung vom Keton aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhält man das aus kochendem Alkohol in schönen Prismen krystallisirende Dibromid in quantitativer Ausbeute.

Schmp. 124°; leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, weniger in Petroläther.

Analyse: Ber. Procente: C 44.82, H 4.60, Br 45.97.
Gef. » » 44.90, » 4.74, » 45.82.

β -Diketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid gewinnt man kein Acetylenderivat von der Formel



sondern das um 1 Mol. Wasser reichere Benzoyl-trimethylacetyl-methan. Die Reaction ist bei Verwendung von 30 g Dibromid und der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in 6-procentiger alkoholischer Lösung nach etwa 15-stündigem Kochen beendet; die Titration ergibt, dass beide Bromatome in Bromkalium verwandelt sind. Die neutrale Flüssigkeit wird durch Abdunsten möglichst vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende, in Aether aufgenommene und mit Chlorcalcium getrocknete Diketon siedet unter 25 mm Druck bei 161—165°; erhalten 12 g. Ein geringer harziger Rückstand bleibt im Fractionirkolben zurück; der aus einigen Tropfen bestehende Vorlauf riecht nach Acetophenon.

Mit Alkohol, Aether u. a. mischbares Oel; kaum löslich in Natronlauge; färbt sich mit Eisenchlorid blutroth.

Dass diese Verbindung ein β -Diketon ist, folgt aus ihrem Verhalten bei der Bromirung, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und bei der Spaltung mit Alkalien.

Die Bromirung des in Chloroform gelösten Diketons führt bei Zimmertemperatur zu einem Monobromsubstitutionsproduct

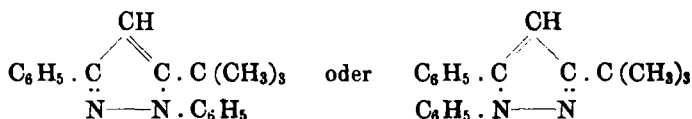


welches aus Methylalkohol in glänzend weissen Prismen krystallisirt.

Schmp. 106°; löslich in Natronlauge, nicht in kohlensaurem Natrium; löslich in Alkohol, Benzol und warmem Aether; beim Kochen mit Alkalilauge wird der stechende Geruch des *m*-Bromacetophenons bemerkbar; giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 55.12, H 5.30, Br 28.27.
Gef. » » 55.33, » 5.83, » 27.50.

Durch 5-stündiges Erhitzen von 2 g Phenylhydrazin mit 3 g Diketon und 5 ccm Eisessig im Wasserbad entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Keton mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Verlust von 2 Mol. Wasser ein Pyrazolderivat



Es wird aus der Eisessiglösung durch Wasser zunächst als dickes Oel gefällt, erstarrt nach der Destillation im Vacuum allmählich vollständig und krystallisirt dann aus Alkohol oder Essigsäure in nahezu farblosen Prismen. Erhalten 2.3 g.

Schmp. 77°; Sdp. 229—231° unter 25 mm Druck; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird kein Phenylhydrazin abgespalten.

Analyse: Ber. Procente: C 82.60, H 7.25, N 10.15.
Gef. » » 82.84, » 7.65, » 10.48.

Spaltung mit Alkalien. Das Diketon wurde mit concentrirter Kalilauge 8 Stunden im Sandbad am Rückflusskühler gekocht. Es leistete der Lauge einigermaassen Widerstand, sodass bei der nun folgenden Destillation mit Wasserdampf ein Theil unverändert überging. Das Destillat bestand im Uebrigen aus Acetophenon, kenntlich am Siedepunkt, Geruch und am Schmelzpunkt des Phenylhydrazons (104°). Die alkalische Flüssigkeit ergab nach dem Filtriren und Uebersättigen mit Schwefelsäure bei der Destillation mit Wasserdampf Trimethyllessigsäure; Benzoësäure war nicht nachweisbar.

Analyse des trimethyllessigsauren Silbers.

Ber. Procente: Ag 51.68.
Gef. » » 51.10.

Bei andern Versuchen galt es, das Diketon in einer Operation darzustellen und zu spalten: Das Dibromid (30—40 g) wurde mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (6 Mol.) in alkoholischer Lösung 2 Tage gekocht. Auch hierbei blieb das Diketon zum Theil unverändert und erst nach dem Abdestilliren des Alkohols, nach Ersatz desselben durch Wasser und nach abermaligem 2-tägigem Kochen gab

das Oel keine Eisenchloridreaction mehr¹⁾. Es konnte durch Destillation in Pinakolin und Acetophenon zerlegt werden. In der alkalischen Flüssigkeit befand sich Benzoesäure und Trimethyl-essigsäure (Schmp. 35°, Sdp. 162—165°).

Die Spaltung des Diketons zeigt Folgendes:

In das Benzalpinakolin und das Diketon sind die Bestandtheile des Pinakolins eingetreten, ohne eine tiefer gehende Veränderung erlitten zu haben (Abspaltung von Pinakolin).

Im Pinakolin ist der Rest der Trimethyl-essigsäure enthalten (Abspaltung von Trimethyl-essigsäure).

Die Vereinigung mit Benzaldehyd wird²⁾ vermittelt durch CH_3CO . im Pinakolin und nicht durch $\text{Alk} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$! (Abspaltung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und nicht $\text{Alk} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$).

Die Untersuchung führt demnach unabhängig von allen³⁾ früheren Arbeiten über das Pinakolin zu dem gleichen Resultat wie diese, und alle Bedenken gegen die bisher gebräuchliche Constitution der viel genannten Verbindung dürften endgültig beseitigt sein.

407. Eug. Bamberger und Jac. Kunz: Umlagerung von Sulfonsäuren. (II.)²⁾

(Eingegangen am 4. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Wie unlängst²⁾ mitgetheilt wurde, verwandelt sich β -Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd in ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure. Das Interesse für die Entstehungsbedingungen dieser Isomeren hatte seiner Zeit Versuche veranlasst, die erstgenannte Säure in die zweite umzu-

¹⁾ Eine solche Widerstandsfähigkeit gegen Alkalilauge spricht dafür, dass die bekannten, durch Condensation mit Natriumäthylat entstehenden, leicht zersetzbaren β -Diketone Verbindungen anderer Art sind, als die oben beschriebene Substanz. Dieselbe ist aber mit dem von J. Wislicenus aus Benzalacetophenondibromid dargestellten Dibenzoylmethan verwandt, von dessen Existenz wir erst vor Kurzem Kenntniss erhielten (Chem. Centr.-Bl. 1897, II, 261). Das analoge Verhalten von Pinakolin und Acetophenon steht in bester Uebereinstimmung mit der Constitution der beiden Ketone.

²⁾ No. I s. Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654.

Die Reaction: $\text{Alph} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{SO}_2 = \text{Alph} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{Alph}^{\text{II}} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$
trifft allgemein (nach den bisherigen Erfahrungen) für β -Alphylhydroxylamine zu. Näheres darüber später.