

sulfid behandelt. Die Ausscheidung wurde aus Alkohol mit Tierkohle kristallisiert: gelbbraune Nadeln, Schmp. 121°, in konz. Säuren mit gelber Farbe löslich.

0.1127 g Sbst.: 0.1568 g CO₂, 0.0385 g H₂O, 0.4795 g BaSO₄.
C₇H₈S₄. Ber. C 38.1, H 3.7, S 58.2. Gef. C 38.0, H 3.8, S 58.4.

Hrn. Dr. W. Partale danken wir für erfolgreiche Mitarbeit.

Von Hrn. C. Martius wurde aus β-Chlor-buttersäure-methylester sehr glatt der 2.6-Dimethyl-penthianon-3-carbonsäure-methylester als einheitliche Substanz vom Schmp. 86° erhalten. Durch Spaltung mit Wasser bei 175° entstand daraus 2.6-Dimethyl-penthianon vom Schmp. 38.5°, während durch Spaltung bei 210–220° ein flüssiges Stereoisomeres davon gebildet wurde. Beide gaben bei Dehydrierung mit Chlor oder Sulfurylchlorid das 3-Chlor-2.6-dimethyl-1-thiopyron, Schmp. 96°. Bei Dehydrierung mit Phosphorpentachlorid wurden aus der Additions-Verbindung, statt des erwarteten Thio-dimethylpyrons, nur dunkelblaue Lacke erhalten. Näheres in der Dissertation C. Martius.

Interessant ist der Geruch der Penthianone: Das einfache Penthianon zeigt den unangenehmen Geruch der Schwefel-Verbindungen, aber mit einem Stich ins Terpen-artige; das Dimethyl-penthianon riecht nach Menthol, aber noch etwas unangenehm; das 2.2.6.6-Tetramethyl-penthianon⁶⁾ besitzt reinen Campher-Geruch.

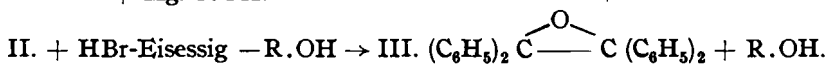
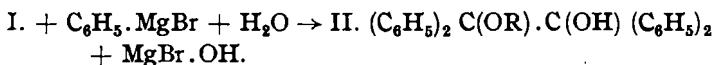
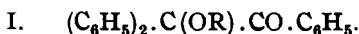
367. Ludwig Schuster: Über Halbäther des Benzpinakons.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Als Ausgangskörper dieser Verbindungen, die in einem anderen Zusammenhang kurz erwähnt wurden¹⁾, dienten die Monoalkyl- und Monoaryl-äther des 3-Phenyl-benzoins. Den Monomethyl- resp. -äthyl-äther hat schon Werner²⁾ aus Benzoyl-diphenyl-methylbromid und Natrium-methylat bzw. -äthylat erhalten. Den Monophenyläther habe ich durch Zusammenschmelzen des Bromids mit der äquivalenten Menge Phenol gewonnen. Die Schmelze des Bromids mit α- und β-Naphthol lieferte leider nur amorphe und ölige Produkte, ebenso Kochen des Bromids mit einer alkoholischen Lösung von α- bzw. β-Naphthol-natrium.

Durch Umsetzung dieser Phenyl-benzoin-monoalkyl- bzw. -aryl-äther (I) mit Phenyl-magnesiumbromid erhält man die Halbäther des Benzpinakons (II) in sehr guter Ausbeute als farblose, schön krystallisierende Körper. Erwärmt man die Monoalkyläther nur kurze Zeit mit Bromwasserstoff-Eisessig, so lagern sie sich fast augenblicklich und quantitativ unter Abspaltung von Alkohol in β-Benzpinakolin (III) um.



⁶⁾ Aus Phoron und Schwefelwasserstoff, siehe Dissertation R. Schwarz, Breslau 1927.

¹⁾ Löwenbein u. Schuster, A. 481, 110 [1930].

²⁾ B. 39, 1286 [1906].

Die Umlagerung des Benzpinakons selbst erfordert nach Thörner und Zincke³⁾ in den verschiedensten Medien immerhin ein längeres Erhitzen auf 180–200⁰ und ist meist nicht quantitativ, da häufig ein Teil des Benzpinakons in Benzhydrol und Benzophenon gespalten wird. Die Umlagerungsgeschwindigkeit wird also durch die größere Beweglichkeit des Alkylrestes bedeutend erhöht. Der Monophenyläther lagert sich selbst durch stundenlanges Kochen mit Eisessig-HBr nicht um, er bleibt unverändert, was insofern nicht überrascht, da die Abspaltung von Phenol immerhin merkwürdig wäre. Erstaunlich ist aber, daß dieses lange Einwirken von HBr keinen Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom herbeiführt.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-benzoin-monophenyläther, $(C_6H_5)_2C(O.C_6H_5).CO.C_6H_5$.

17.5 g Benzoyl-diphenyl-methylbromid werden mit der entsprechenden Menge Phenol (sehr fein pulvrisiert), d. s. 7 g, innig verrieben und auf einem schwach siedenden Wasserbade solange erwärmt, bis die Gasentwicklung (HBr) beendet ist. Die kalte Schmelze wird nun mit verd. Natronlauge verrieben, bis sie zu einem feinen Pulver zerfällt. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser nach bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und krystallisiert aus Methanol um. Nach nochmaligem Umkrystallisieren zeigen die farblosen, büscheligen Nadeln einen Schmp. von 134.5⁰. Ausbeute 10 g.

0.1294 g Sbst.: 0.4070 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₂. Ber. C 85.71, H 5.48. Gef. C 85.52, H 5.81.

Benzpinakon-monomethyläther, $(C_6H_5)_2C(O.CH_3).C(OH)(C_6H_5)_2$.

Zu der aus 20 g Brom-benzol (2 Mol) bereiteten Phenyl-magnesiumbromid-Lösung gibt man portionsweise unter Eiskühlung 16 g Phenyl-benzoin-monomethyläther. Nach vollständiger Zugabe erwärmt man noch eine 1/4 Stde. Man zersetzt mit Salmiak-Lösung, trocknet die Ätherschicht mit entwässertem Na₂SO₄ und destilliert den Äther ab. Der ölige Rückstand wird, mit Methanol verrieben, sofort krystallin. Die Substanz wird noch zweimal aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol und Ligroin. Schmp. 182.5⁰. Ausbeute 18 g, das sind 88% der Theorie.

0.1427 g Sbst.: 0.4451 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₂. Ber. C 85.23, H 6.35. Gef. C 85.09, H 6.61.

Benzpinakon-monoäthyläther, $(C_6H_5)_2C(O.C_2H_5).C(OH)(C_6H_5)_2$.

Zu einer aus 20 g Brom-benzol bereiteten Phenyl-magnesiumbromid-Lösung gibt man 15 g Phenyl-benzoin-monoäthyläther. Weitere Aufarbeitung wie oben. Den öligen Rückstand verreibt man ebenfalls mit Methanol. Das so gewonnene Produkt krystallisiert man zweimal aus Alkohol um. Krystalle von ähnlicher Löslichkeit und Aussehen wie oben. Ausbeute 15 g, das sind 75% der Theorie.

0.1313 g Sbst.: 0.4088 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₂₈H₂₈O₂. Ber. C 85.25, H 6.59. Gef. C 84.92, H 6.71.

³⁾ B. 10, 1475 [1877].

Benzpinakon - monophenyläther, $(C_6H_5)_2C(O.C_6H_5).C(OH)(C_6H_5)_2$.

Man gibt 10 g Phenyl-benzoin-monophenyläther zu der aus 20 g Brom-benzol bereiteten Phenyl-magnesiumbromid-Lösung und arbeitet wie oben auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die Substanz schon krystallin erhalten. Man krystallisiert zweimal aus Toluol-Xylol-Petroläther (1:1:4) um. Farblose Krystalle, Schmp. 219^0 , unlöslich in Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, löslich in Benzol und Toluol. Ausbeute 8 g, das sind 66% der Theorie.

0.1515 g Stbst.: 0.4913 g CO_2 , 0.0835 g H_2O .

$C_{33}H_{36}O_2$. Ber. C 88.85, H 6.00. Gef. C 88.62, H 6.16.

Umlagerung der Halbäther zu β -Benzpinakolin.

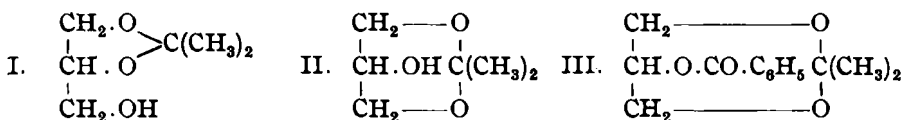
Man erwärmt jeweils 2 g der Benzpinakon-monoalkyläther mit ca. 5 ccm Bromwasserstoff-Eisessig ganz kurz zum Sieden. Nach dem Erkalten krystallisiert β -Benzpinakolin aus; man verdünnt etwas mit Wasser, saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol nach. Die Substanz ist vollkommen rein, braucht also nicht umkrystallisiert zu werden. Ausbeute quantitativ.

368. Neal M. Carter¹⁾: Notiz über ein neues Aceton-glycerin (α, α' -Isopropyliden-glycerin).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 23. August 1930.)

Der Entdecker des Aceton-glycerins Emil Fischer²⁾ hat schon auf die Möglichkeit zweier isomerer Formen hingewiesen. Für das gewöhnliche Aceton-glycerin haben Irvine, Macdonald und Soutar³⁾



durch Untersuchung seines Methyläthers die Formel I bewiesen, und neuerliche Versuche⁴⁾ über die Kondensation von Aceton mit Glycerin, die an Stelle des üblichen Chlorwasserstoffs wasser-freies Kupfersulfat als Kondensationsmittel benützen, kommen zu demselben Ergebnis.

¹⁾ Die vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung des Canadian National Research Council ausgeführt worden, und zwar mit freundlicher Erlaubnis des Hrn. Prof. M. Bergmann in dessen Laboratorium. Diese Notiz ist zugleich die Fortsetzung meiner Studien über 6-gliedrige Cyclo-acetale des Glycerins, die ich unter der interessierten Leitung von Hrn. Prof. Harold Hibbert an der McGill-Universität in Montreal, Canada, begann. Diesen allen spreche ich meinen ergebensten Dank aus.

²⁾ E. Fischer, B. **27**, 1525 [1894], **28**, 1167 [1895].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 337 [1915].

⁴⁾ H. Hibbert u. J. G. Morazain, Canadian Journ. Research **2**, 35 [1930]; C. **1980**, I 3023.