

Über die Konstitution des α - und β -Benzpinakolins

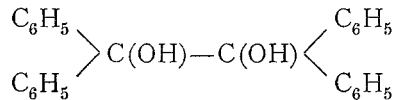
von

Friedrich Wertheimer.

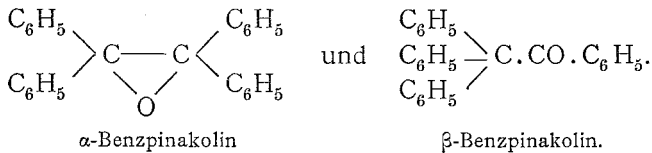
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1905.)

Auf Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich die Fortsetzung der von Zincke und Thörner¹ ausgeführten Untersuchung über die beiden isomeren Benzpinakoline. Diese beiden Körper entstehen aus dem bei der Reduktion des Benzophenons resultierenden Benzpinakon



durch Wasserabspaltung und wurden von den genannten Forschern α - und β -Benzpinakolin genannt. Gestützt auf die Oxydation derselben mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung und die Einwirkung von alkoholischem Kali, schrieb man den beiden Isomeren, die der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$ entsprechen, folgende Struktur zu:



¹ Berichte der deutschen chem. Ges., 11, p. 68.

Das α -Benzpinakolin wäre also ein ätherartiges Anhydrid, das β -Benzpinakolin ein Keton. — Meine Aufgabe war es, zu untersuchen, ob das Verhalten dieser Substanzen bei verschiedenen Reaktionen mit dieser Formulierung vereinbart werden kann.

Theoretischer Teil.

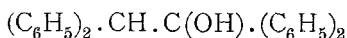
Die von Zincke und Thörner mit Chromtrioxyd in Eisessig ausgeführte Oxydation führte zu einer Spaltung des β -Benzpinakolins in Triphenylcarbinol und Benzoesäure. Die Spaltung eines Ketons verläuft zwar so, daß gewöhnlich die Carbonylgruppe an den kleineren Rest gebunden bleibt, aber es wurde stets die Beobachtung gemacht, daß zum Teil die Spaltung auch an der anderen Bindung der Carbonylgruppe stattfindet, daß also im allgemeinen vier Oxydationsprodukte entstehen. Eine Bildung von Triphenylelessigsäure ist aber bei dem erwähnten Oxydationsprozesse nicht bemerkt worden. Dieser Umstand sowohl, als auch die Tatsache, daß bei der Oxydation auch Benzophenon entsteht (dessen Herkunft Zincke und Thörner aus der weiteren Einwirkung von Chromtrioxyd auf das Triphenylcarbinol erklären), sprechen gegen die Ketonformel, während die Bildung von $(C_6H_5)_3C.OH$ und $C_6H_5.COOH$ für diese Struktur spricht.

Bei der Reduktion war nach der Zincke-Thörner'schen Formel für das β -Benzpinakolin ein sekundärer Alkohol

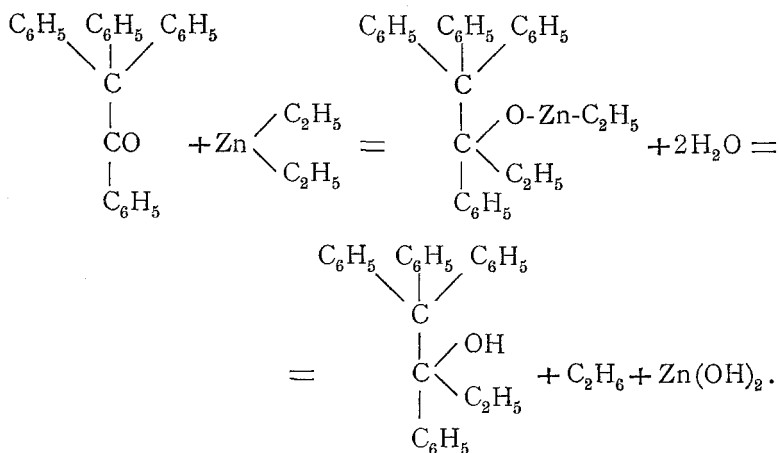


zu erwarten. Da von vornherein durch die Elementaranalyse ein Beweis für eine eventuelle Neubildung nicht zu gewärtigen war, weil bei dem hochmolekularen Körper eine Addition von 2H-Atomen nur eine sehr geringe Änderung des Prozentgehaltes der Bestandteile bedingt, so mußte als Kriterium für das Entstehen eines Reduktionsproduktes die Acetylierung gelten. Die Versuche zeigten, daß das β -Benzpinakolin bei der Reduktion unverändert geblieben war, während Ketone allgemein verhältnismäßig leicht zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduzierbar sind.

Als Einwirkungsprodukt von Zinkäthyl auf das β -Benzpinakolin gibt Delacre¹ einen Alkohol



an, der bei der Oxydation mit CrO_3 in Benzaldehyd und Triphenylmethan zerfällt. Abgesehen davon, daß es unwahrscheinlich ist, daß bei der Oxydation dieses symmetrischen Körpers ein Triphenylderivat entstehen sollte, widerspricht diese Angabe auch der allgemeinen Regel, nach der Zinkäthyl auf Ketone wirkt und nach der die Bildung eines tertiären Alkohols zu erwarten war:

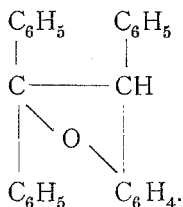


Bei der Wiederholung dieser Reaktion unter identischen Bedingungen erhielt ich aber weder den tertiären Alkohol noch das von Delacre angegebene Produkt, sondern das β -Benzpinakolin verhielt sich gegenüber dem Zinkäthyl völlig indifferent. Auch die für die Identifizierung eines Ketons wichtige Bildung eines Oxims, Phenylhydrazons (schon von Zincke und Thörner beobachtet) und einer Bisulfitverbindung tritt nicht ein.

Faßt man dies alles zusammen, so ergibt sich folgendes: Das β -Benzpinakolin verhält sich in keinem Falle wie ein Keton, bis auf die Oxydation, welche die Anwesenheit einer

¹ In einer Privatmitteilung an Beilstein.

Carbonylgruppe zwar nicht ausschließt, aber die wichtige Frage nach dem Fehlen der Triphenylelessigsäure und der gleichzeitigen Bildung von Benzophenon nicht aufklärt, und die Spaltung mit alkoholischem Kali, die zu Triphenylmethan und Benzoesäure führt. Da außerdem das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe mit Rücksicht auf die Unmöglichkeit, eine Acetylverbindung herzustellen, nicht angenommen werden kann, so bleibt für das β -Benzpinakolin nur die Oxydformel übrig, die nach den Untersuchungen Lieben's¹ über Pinakone und Pinakoline zu erwarten war und die man auch für das α -Benzpinakolin angenommen hat. Doch dürfte es sich nicht um ein 1,2-Oxyd handeln, da sich daraus durch Erhitzen mit H_2O auf hohe Temperatur das Benzpinakon nicht mehr regenerieren läßt, sondern um ein anderes Oxyd, dem vielleicht folgende Struktur beizumessen ist:



Worauf der Unterschied zwischen den beiden Benzpinakolinen beruht, konnte wegen der großen Widerstandsfähigkeit dieser Körper nicht ermittelt werden; aber die leichte Umwandelbarkeit des α - in das β -Benzpinakolin sowie der Umstand, daß man aus beiden dasselbe Tetranitroderivat² erhält, erlauben den Schluß auf eine ziemlich gleichartige chemische Konstitution.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsprodukt stellte ich mir sowohl nach der Methode von Zincke und Thörner durch Reduktion von Benzophenon (aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin) mit Zink und Schwefelsäure in alkoholischer

¹ Monatshefte für Chemie, 26 (1905), Jännerheft.

² Liebig's Annalen, 296, p. 237 (Biltz).

Lösung, als auch nach einer von Paal¹ angegebenen Methode dar, nämlich durch Eintragen von CH_3COCl in eine mit Zinkstaub versetzte ätherische Lösung von Benzophenon. Quantitativ sind die Ausbeuten nach beiden Methoden ungefähr gleich, doch stellt sich das Verhältnis, in dem α - neben β -Benzpinakolin entsteht, nach der Paal'schen Darstellungsweise bedeutend günstiger. Die Menge des entstandenen α -Benzpinakolins beträgt höchstens 20 bis 25% der ganzen Ausbeute und dies nur dann, wenn man beiläufig drei Viertel des theoretisch berechneten Chloracetyls anwendet, wie ich durch zahlreiche Versuche feststellte. Die Trennung und Reindarstellung der beiden Isomeren gestaltet sich wegen der nahezu gleichen Löslichkeit in den angewendeten Solventien sehr mühevoll und langwierig. Sie gelingt am besten nach der von Delacre² angegebenen fraktionierten Kristallisation aus heißem Eisessig. Zu erwähnen ist noch, daß bei der Herstellung der Benzpinakoline in geringer Menge ein grüngelber, wahrscheinlich der Reihe der Triphenylderivate angehörender Farbstoff entsteht, der den Kriställchen hartnäckig anhaftet und sich weder durch anhaltendes Erhitzen der alkoholischen Lösung mit ausgeglühter Tierkohle noch durch wiederholtes Umkristallisieren entfernen läßt. Hingegen gelingt die Reinigung leicht, wenn man die Kristalle in Chloroform auflöst und die konzentrierte Lösung mit heißem Weingeist überschichtet. Durch allmähliche Diffusion und Abkühlung der beiden Flüssigkeiten kristallisiert das Pinakolin an der Trennungsfläche rein aus. Das α -Benzpinakolin schmilzt bei 203°C ., das β -Benzpinakolin bei $178,5^\circ \text{C}$. Im kristallisierten Zustande sind beide rein weiß, geschmolzen jedoch dunkelgelb bis hellbraun. Beim Erstarren tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. Sehr merkwürdig ist es, daß das Gemenge, welches man nach den genannten Darstellungsweisen erhält, regelmäßig einen Schmelzpunkt von $158,5$ bis 159°C . zeigte, so daß dieses von den Entdeckern zuerst für das α -Benzpinakolin gehalten wurde, bis später die Trennung durch fraktionierte Kristallisation gelang.

¹ Berichte der deutschen chem. Ges., 17, p. 911.

² In einer Privatmitteilung an Beilstein, III., 264.

Eine diesbezügliche Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt.

In einer Eprouvette, die in ein Kölbchen eingeschmolzen war, und ein in Fünftelgrade geteiltes Thermometer und einen Rührer aus Silberdraht trug, wurde mittels konzentrierter H_2SO_4 als Heizflüssigkeit eine gewogene Menge β -Benzpinakolin geschmolzen und die Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch kleine, ebenfalls gewogene Mengen von α -Benzpinakolin, welches in Form von Pastillen eingetragen wurde, bestimmt, hierauf die Gefrierpunktsdepression von α -Benzpinakolin durch kleine Quantitäten des β -Körpers in analoger Weise ermittelt. Die Ausführung ergab nachstehendes Resultat:

I.

β -Benzpin.	α -Benzpin.	Im ganzen α -Benzpin.	In 100 Teilen		Schmelzp.
			β -Bp.	α -Bp.	
0·8040 g	—	—	100	—	178·4°
0·8040	0·0458 g	0·0458 g	94·6	5·4	175·2
0·8040	0·0426	0·0884	90·1	9·9	172·2
0·8040	0·0355	0·1239	86·7	13·3	169·0
0·8040	0·0440	0·1679	82·8	17·2	164·4
0·8040	0·0375	0·2054	79·7	20·3	163·2
0·8040	0·0424	0·2478	76·4	23·6	162·0
0·8040	0·0491	0·2969	73·0	27·0	158·6
0·8040	0·0430	0·3399	70·3	29·7	155·0

II.

α -Benzpin.	β -Benzpin.	Im ganzen β -Benzpin.	In 100 Teilen		Schmelzp.
			α -Bp.	β -Bp.	
0·5875 g	—	—	100	—	199°
0·5875	0·0547 g	0·0547 g	91·5	8·5	192·4
0·5875	0·0376	0·0923	86·4	13·6	188·8
0·5875	0·0412	0·1335	81·5	18·5	185·6
0·5875	0·0515	0·1850	76·1	23·9	181·8
0·5875	0·0433	0·2283	73·1	27·9	177·2
0·5857	0·0367	0·2650	68·9	31·1	173—175?

Zu diesem Versuch ist folgendes zu bemerken: Das in Tabelle I bei 158.6° schmelzende Gemisch entspricht tatsächlich der Zusammensetzung, in der das α -Benzpinakolin neben dem β -Benzpinakolin entsteht (meine Ausbeute betrug 20 bis 25% an α -Benzpinakolin). Bei Tabelle II konnte ich den Schmelzpunkt 158° nicht erreichen, da bei einer Zusammensetzung von zirka 30 Teilen β -Benzpinakolin in 100 Teilen das Gemisch nicht plötzlich bei bestimmter Temperatur, sondern innerhalb eines Intervalles von 10° allmählich erstarrt. Schließlich erwähne ich noch, daß die angeführten Daten nicht absolut genau sind und sein können, da sich das α -Benzpinakolin bei oftmaligem Schmelzen teilweise unter Bildung von $C_6H_5COC_6H_5$ zersetzt (weshalb ich bei der dritten Bestimmung des Erstarrungspunktes von reinem α -Benzpinakolin bereits eine Temperatur von 199° C. erhielt), ferner weil die Masse in geringem Maße sublimiert und durch den Rührer kleine Partikelchen in obere kältere Partien der Eprouvette verschleppt werden und dadurch für die Operation nicht mehr in Betracht kommen.

Versuch der Oxydation mit $KMnO_4$.

Da die Oxydation der Benzpinakoline mit CrO_3 bereits von Zincke und Thörner ausgeführt wurde, machte ich den Versuch, dieselben mit $KMnO_4$ zu oxydieren. Zu diesem Zwecke wurden 2 g α -Benzpinakolin sehr fein gepulvert, in Wasser suspendiert und mit der auf Abgabe von 10 berechneten Menge von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung versetzt. Da bei Zimmertemperatur keine Entfärbung eintrat, erhitze ich durch 16 Stunden am Wasserbade, worauf sich eine ganz kleine Menge MnO_2 ausschied. Das überschüssige $KMnO_4$ wurde mit Sulfitlauge entfernt, der ausgeschiedene Braunstein mit dem unveränderten Pinakolin abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb kein Rückstand übrig. Der Filterinhalt wurde mit Alkohol ausgekocht, die Lösung durch einen Heißwassertrichter abgegossen, worauf sich beim Abkühlen ein weiß kristallisierender Körper abschied. Der Schmelzpunkt war 203° . Bei der Verbrennungsanalyse lieferten:

0·1246 g Substanz 0·4086 g CO₂ und 0·0658 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₆ H ₂₀ O
C	89·44	89·65
H	5·87	5·74
O	4·69	4·60

Es war somit das unveränderte Ausgangsprodukt. In derselben Weise wurde der Oxydationsversuch mit dem β -Benzpinakolin durchgeführt und lieferte dasselbe negative Resultat. Die Analyse, welche trotz des übereinstimmenden Schmelzpunktes (178°) gemacht wurde, ergab folgende Zahlen:

0·1139 g Substanz lieferten 0·3730 g CO₂ und 0·0606 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₆ H ₂₀ O
C	89·32	89·65
H	5·91	5·74
O	4·77	4·60

Die Reduktion.

Diese wurde sowohl mit Aluminiumamalgam als mit Zinkstaub in Eisessig ausgeführt.

3 g α -Benzpinakolin wurden in heißem Alkohol gelöst und mit der dreifachen Menge des berechneten Aluminiumamalgams durch 3 Tage am Rückflußkühler erhitzt, wobei durch einen Tropftrichter langsam Wasser in dem Maße hinzugefügt wurde, als die Reaktion fortschritt. Nach Unterbrechung der Einwirkung wurde heiß vom ausgeschiedenen Al(OH)₃ abfiltriert und die im Filtrate nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle, welche die Form des Ausgangsproduktes zeigten, durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 203°. Bei der Verbrennung lieferten:

0·1533 g Substanz 0·5054 g CO₂ und 0·0745 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{28}$
C	89·79	89·65
H	5·40	5·74
O	4·81	4·60

Derselbe Versuch, mit β -Benzpinakolin angestellt, ergab ebenfalls das unveränderte Ausgangsprodukt. Es wurde durch die Kristallform und den Schmelzpunkt (178°) identifiziert.

Der Versuch, die Pinakoline mit Zinkstaub zu reduzieren, wurde in folgender Weise ausgeführt:

5 g des β -Benzpinakolins wurden in 200 g Eisessig gelöst und unter allmählichem Hinzufügen der 12- bis 15fachen Menge Zinkstaubes im Ölbad durch 3 Tage auf 130° erhitzt. Die Reaktion war von lebhafter H_2 -Entwicklung begleitet. Hierauf wurde die Lösung vom rückständigen Zinkstaub in Wasser abgegossen, um das Zinkacetat in Lösung zu bringen; die durch das Wasser ausgefällte Kristallmasse wurde abgesaugt, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert und der Schmelzpunktsbestimmung unterworfen. Diese ergab 178° , eine Reduktion war nicht eingetreten.

Dasselbe Resultat erhielt ich auch bei dem Versuch, α -Benzpinakolin zu reduzieren; es entstand auch hier kein Reduktionsprodukt, wohl aber eine bei 159° schmelzende Kristallmasse, die sich durch fraktionierte Kristallisation in α - und β -Benzpinakolin zerlegen ließ. Durch die Behandlung mit Zinkstaub in Eisessiglösung tritt also nur eine partielle Umwandlung des α - in das β -Benzpinakolin ein.

Versuch einer Acetylierung.

Ich versuchte hierauf, von den durch Behandlung mit Aluminiumamalgam erhaltenen Körpern, wiewohl Kristallform und Schmelzpunkt auf die unveränderten Ausgangsprodukte hinwiesen, eine Acetylverbindung zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden je 2 g der betreffenden Produkte mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid und 1·5 g entwässertem Natriumacetat in einem kleinen, oben zugeschmolzenem

Fraktionierkölbchen, dessen Ansatzrohr nach aufwärts gerichtet war, durch 12 Stunden im Ölbad auf 137° erhitzt. Sodann wurde das zugeschmolzene Ende abgesprengt und das Gemenge in kaltes Wasser gegossen. Es schieden sich weiße, ölige Tropfen ab, die augenblicklich erstarrten. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wurde der Filtrerrückstand in heißem, 96prozentigem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich weiße Kristalle ab, die bereits nach der Form als unverändertes Ausgangsmaterial zu erkennen waren. Die Schmelzpunktsbestimmung ergab auch 203° , beziehungsweise 178° .

Einwirkung von Zinkäthyl.

Eine dickwandige Röhre aus Jenaer Glas wurde sorgfältig getrocknet und mit 1 g α -Benzpinakolin, 20 cm^3 durch Destillation über Natrium und P_2O_5 vollständig getrockneten Äthers und mit einem kleinen Überschusse von $Zn \begin{matrix} < C_2H_5 \\ < C_2H_5 \end{matrix}$ (in einem Glaskügelchen) beschickt. Das Rohr wurde sodann mit einer Einschnürung versehen und die Luft durch einen raschen CO_2 -Strom, der durch ein bis auf den Boden der Bombe reichendes Glasröhrchen geleitet wurde, verdrängt. Nachdem dies geschehen war, wurde das Zinkäthylkügelchen zertrümmert, das Röhrchen über die Einschnürung emporgezogen und an dieser unter beständiger Zuführung von CO_2 das Zuschmelzen vollzogen. Da bei Zimmertemperatur keine Einwirkung zu beobachten war, wurde durch 8 Stunden im Schießofen auf 130 bis 140° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck und die Untersuchung lehrte, daß sowohl das Pinakolin als das Zinkäthyl unverändert geblieben waren. Letzteres wurde durch Wasser, das unter Einleitung von CO_2 hinzugefügt wurde, zerstört. Nachdem die C_2H_6 -Entwicklung beendet war, wurden die festen Körper $[Zn(OH)_2]$ und unverändertes α -Benzpinakolin] mit Äther aus dem Rohre herausgespült, im Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen, wodurch das $Zn(OH)_2$ abgetrennt wurde. Das durch mehrmaliges Umkristallisieren

aus Alkohol gereinigtes Produkt ergab den Schmelzpunkt 203° .

Eine Einwirkung von $\text{Zn} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ auf das β -Benzpinakolin, die in gleicher Weise versucht wurde, findet ebenfalls nicht statt, da man auch hier das unveränderte Ausgangsprodukt zurück-erhält.

Oximierung.

5 g α -Benzpinakolin wurden in alkoholischer Lösung mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1.5 g KOH versetzt und durch 10 Stunden am Rückflußkühler mäßig erwärmt. Die warme Lösung wurde sodann vom ausgeschiedenen KCl abfiltriert und die aus dem Filtrate durch Abkühlung ausgefallenen Kristalle durch Umkristallisieren gereinigt. Der Schmelzpunkt war 203° , also der des Ausgangsproduktes. Es fand somit keine Oximierung statt, ebenso beim β -Benzpinakolin, mit dem der Versuch in gleicher Weise ausgeführt wurde. Da hier der Schmelzpunkt 176.5° war statt 178° , vermutlich durch kleine Verunreinigungen, verbrannte ich den Körper und erhielt dadurch eine Bestätigung des Resultats. Es ergaben nämlich:

0.0998 g Substanz 0.3274 g CO_2 und 0.0525 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$
C	89.50	89.65
H	5.84	5.74
O	4.66	4.60

Einwirkung von Wasser.

1 g α -Benzpinakolin wurde mit 20 *cm*³ destillierten Wassers im zugeschmolzenen Röhre durch 10 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, durch heißen Alkohol in Lösung gebracht und durch Abkühlung kristallisiert. Schmelzpunkt 203° , somit unverändertes Ausgangsprodukt.

Derselben Einwirkung wurde auch das β -Benzpinakolin ausgesetzt. Die abgeschiedenen Kristalle zeigten bereits nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 178° .

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Zum Schlusse wiederholte ich zur Kontrolle noch den Versuch der Einwirkung von alkoholischem Kali auf β -Benzpinakolin, die zur Spaltung desselben in $(C_6H_5)_3CH$ und $C_6H_5CO_2H$ führt. Zu diesem Zwecke wurden 5 g des Körpers mit starkem alkoholischen Kali durch 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser digeriert. Ungelöst blieb $(C_6H_5)_3CH$, welches abfiltriert und aus Äther umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 93° . Die wässrige Lösung wurde mit HCl angesäuert und die $C_6H_5CO_2H$ mit Äther extrahiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte sie den Schmelzpunkt 121° . Die Verbrennungsanalysen lieferten nachstehende Resultate.

0·1136 g $(C_6H_5)_3CH$ gaben 0·3874 g CO_2 und 0·0679 g H_2O .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C	93·01	93·44
H	6·65	6·55

0·0866 g $C_6H_5CO_2H$ gaben 0·2170 g CO_2 und 0·0389 g H_2O .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_2$
C	68·36	68·85
H	4·99	4·92
O	26·65	26·23

Auf α -Benzpinakolin wirkt alkoholisches Kali nicht ein.

Am Ende meiner Ausführungen ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Lieben, und Prof. C. Pomeranz für ihr Interesse und ihren Rat meinen besten Dank auszusprechen.