

# Über das Pinakon aus Äthylphenylketon

von

Hedwig Stern.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Oktober 1905.)

Barry<sup>1</sup> erhielt bei der Reduktion des Äthylphenylketons mittels Natriumamalgams in verdünnter alkoholischer Lösung neben dem Phenyläthylcarbinol einen festen Rückstand, den er nicht näher untersuchte, von dem er jedoch annahm, daß er ein Glykol von der Art der Pinakone sei. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben unternahm ich es, dieses vermutliche Pinakon darzustellen und an ihm die Pinakolinumlagerung zu versuchen.

## I. Darstellung des Pinakons.

Ich nahm die Reduktion des Äthylphenylketons nach einem Verfahren vor, das Friedel und R. D. Silva<sup>2</sup> bei der Reduktion des Acetons angewendet haben. 20 g des von Kahlbaum bezogenen, chemisch reinen Ketons wurden über eine Lösung von 25 g Kaliumcarbonat in 100 g Wasser geschichtet. Dann wurden 3·5 g metallischen Natriums (die berechnete Menge) in kleinen, dünnen Scheiben vorsichtig und, wenn der Kolben sich erwärmte, unter Wasserkühlung hinzugefügt. Das aufschwimmende gelbe Öl wurde in Äther aufgenommen, über Pottasche getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit, das zurückbleibende Reduktionsprodukt der fraktionierten Destillation im

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 6, 1007.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 27, 454.

Vakuum unterworfen. Bei einem Drucke von 26 *mm* Quecksilber ging als erste Fraktion zwischen 110 und 180° eine bewegliche, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die wesentlich aus Methylphenylketon und Methylphenylcarbinol bestand, denn es gelang mir, einerseits durch Oximierung das Keton aus dem Vorlauf zu isolieren, andererseits den Alkohol durch seinen Siedepunkt (210°) und seine Oxydierbarkeit zu Methylphenylketon zu identifizieren.

Als zweite Fraktion erhielt ich bei 210° eine zähflüssige, grünlichgelbe Substanz, die schon im Destillationsrohre teilweise erstarrte. Sie wurde in Alkohol gelöst und schied nach dem Abdunsten des Lösungsmittels weiße Kristalle ab, die sich in einer gelben Grundmasse befanden. Durch Waschen mit Petroläther, der wohl die Mutterlauge als Suspension mechanisch mitriß, die Kristalle aber nicht löste, und Abpressen auf Ton rein gewonnen, wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Diese ergab folgende Zahlen:

- I. 0·206 g Substanz gaben 0·149 g H<sub>2</sub>O und 0·604 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1296 g Substanz gaben 0·0929 g H<sub>2</sub>O und 0·3796 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	<u>C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub></u>
H....	8·00	7·95	8·15
C....	79·95	79·86	80·00

Eine nach Bleier-Kohn ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung gab folgendes Resultat:

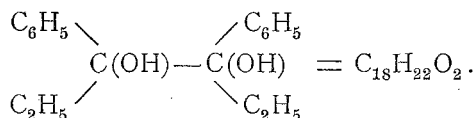
0·0187 g Substanz zeigten, im Dampfe siedenden Naphthalins vergast, eine Druckerhöhung von 86 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin 1147).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für
	<u>C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub></u>
<i>m</i> ....	270
	240

Herr Dr. A. Franke hatte die Liebenswürdigkeit, diese Bestimmung auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Obige Zahlen deuten auf ein Pinakon:



Das Pinakon bildet weiße, glänzende Tafelkristalle, die den Schmelzpunkt  $132^\circ$  haben, sich in Alkohol, Äther, Aceton, Toluol und Schwefelkohlenstoff leicht lösen, in Wasser dagegen unlöslich sind. Die Ausbeute ist gering, kaum 8%, und einige Versuche, durch Abänderungen des Darstellungsverfahrens, wie: Vermehrung der zugefügten Natriummenge, Ausführung der Reduktion in äthylalkoholischer Lösung, bessere Resultate zu erzielen, waren nicht von Erfolg. Die harzige Grundmasse, in der die Pinakonkristalle eingebettet lagen, und die auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden konnte, dürfte auf teilweise Verharzung des Reduktionsproduktes zurückzuführen sein.

Zur weiteren Identifikation des präsumptiven Pinakons führte ich es durch Oxydation zum Keton zurück.

## II. a) Oxydation des Pinakons.

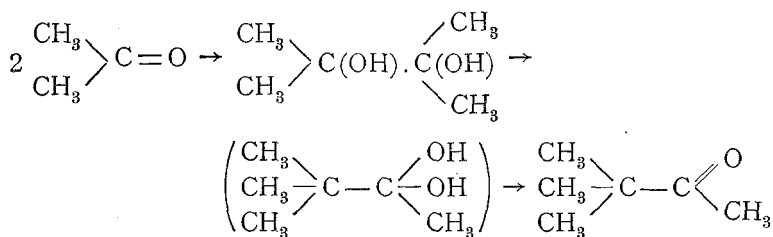
3.5 g Pinakon, in Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.6 g Chromtrioxyd in Eisessig vermischt und nach längerem Stehen auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung so lange erwärmt, bis das Gemisch deutlich grün gefärbt war. Dann wurde es mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde nach dem Neutralisieren mittels Soda mit Äther ausgeschüttelt, durch Stehen über Pottasche vom anhaftenden Wasser befreit und vom Äther durch Destillation getrennt. Es blieb eine klare Flüssigkeit zurück, die dem äußeren Habitus, dem Geruch und Siedepunkt nach ( $211^\circ$ ) mit dem Äthylphenylketon identisch war. Einen sicheren Beweis hierfür ergab die Oximierung des Oxydationsproduktes.

### b) Oximierung des Ketons.

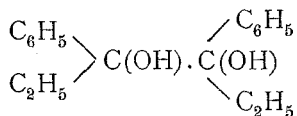
1.7 g der oben erhaltenen Flüssigkeit wurden in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt, hierauf Kalilauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zugefügt. Nach längerem Stehen wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, in Äther aufgenommen, nach dem Trocknen über Pottasche der Äther abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Bei 40 mm Quecksilber ging bei 160° ein gelbliches Öl über, aus dem sich nach einiger Zeit weiße Kristalle abschieden. Aus Alkohol umkristallisiert und auf Ton abgepreßt, ergaben sie den Schmelzpunkt 49°, der mit dem des bekannten, aus Äthylphenylketon dargestellten Oxims übereinstimmt.

### III. Versuche zur Darstellung des Pinakolins aus dem Pinakon.

Das aus gewöhnlichem Aceton durch Reduktion erhaltene Pinakon erleidet unter dem Einflusse von verdünnter Schwefelsäure bekanntlich eine eigenartige Umlagerung unter gleichzeitiger Wasserabspaltung, indem es in das Pinakolin übergeht:



Eine analoge Erscheinung konnte möglicherweise bei



eintreten. Gelang es auch hier, mittels verdünnter Schwefelsäure einen Körper von der Zusammensetzung des präsumptiven Pinakolins zu erhalten, so sollte weiters untersucht werden, ob der Sauerstoff desselben mit zwei Valenzen an einem Kohlenstoff ( $-\text{C}=\text{O}$ ) oder als Reiter- oder Brücken-O zwei Kohlenstoffe verbindend stände ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ).

a) Ich erwärmte zunächst einen Teil des Pinakons mit 20prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung durch längere Zeit. Abgesehen von einem Bruchteil der verwendeten Substanzmenge, der braun und harzig geworden war, erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

b) Dann erhitze ich im zugeschmolzenen Rohre mit einer Schwefelsäure von gleichem Prozentgehalte, wie oben, 12 Stunden lang auf 170° und bei einem dritten Versuche mit 40prozentiger Schwefelsäure unter sonst unveränderten Verhältnissen. Der Erfolg war ein gleich negativer wie beim ersten Male, nur daß jetzt die Verharzung viel weiter ging und ich nur geringe Mengen unveränderten Pinakons zurückgewann.

Ich mußte somit darauf verzichten, das Pinakolin zu erhalten, und mich damit begnügen, Konstitutionsbeweise für das vermutliche Pinakon zu sammeln, vor allem die Existenz der beiden Hydroxylgruppen nachzuweisen.

#### IV. Versuche zum Nachweise der Hydroxylgruppen.

##### a) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Pinakon.

1 g vakuumtrockener Substanz wurde mit 5 g rektifizierten Essigsäureanhydrids am Rückflußkühler 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Um die Feuchtigkeit der Luft fernzuhalten, wurde ein Chlorcalciumrohr vorgelegt. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

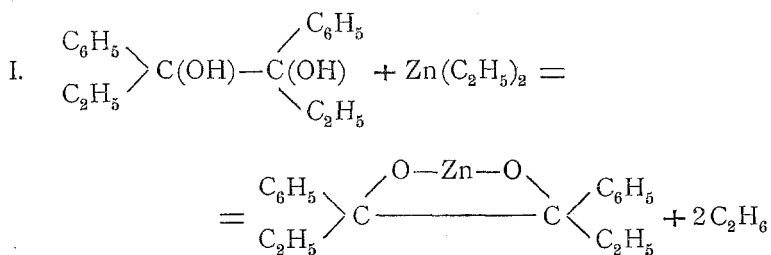
Der Versuch wurde unter Zusatz von 1 g entwässerten Natriumacetats, unter sonst gleichen Bedingungen, wiederholt und ergab das gleiche Resultat. Die nach dem Neutralisieren des in Wasser gegossenen Gemenges abgeschiedenen Kristalle waren im Aussehen und Schmelzpunkt unverändertes Pinakon, auf das auch die Elementaranalyse schließen ließ.

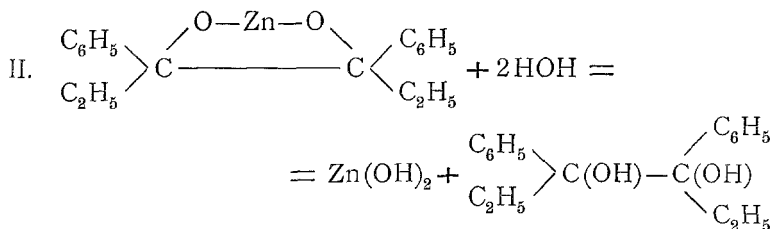
##### b) Einwirkung von Zinkalkyl auf das Pinakon.

Da die Versuche, durch Acetylierung die beiden Hydroxylgruppen nachzuweisen, nicht geglückt waren, versuchte ich die Einwirkung von Zinkäthyl.

Ich löste 4 g Substanz in wasserfreiem Toluol und brachte die Lösung mit 1·5 g Zinkäthyl (d. i. etwas weniger als 1 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Pinakon), das sich in Glaskügelchen eingeschmolzen befand, in ein Glasrohr, das ich mit Kohlensäuregas füllte und nach dem Zerschlagen der Kügelchen und stattgehabter Reaktion zuschmolz. Als das Zinkäthyl mit der Toluollösung in Berührung kam, erwärmte sich das Rohr heftig, und die wallende Bewegung, die sich in der Flüssigkeit einstellte, konnte entweder für Gasentwicklung oder für Aufsieden des Toluols gehalten werden. Ich erhitzte das Rohr einen Tag lang auf 110°. Beim Öffnen des Rohres machte sich kein Druck bemerkbar. Auch als ich den Röhreninhalt, der vollkommen klar geblieben war, in Wasser goß, konnte ich nicht die geringste Gasentwicklung wahrnehmen, wohl aber schied sich reichlich Zinkhydroxyd aus. Ich schüttelte dann mit Toluol aus und trocknete den Auszug über geschmolzenem Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Toluols blieb ein gelbes Öl zurück, das mit der Zeit weiße Kristalle vom Schmelzpunkte 132° ausschied. Das Pinakon war also zurückerhalten worden, wie auch die Elementaranalyse zeigte.

Das Zinkäthyl könnte demnach in der Weise auf das Glykol eingewirkt haben, daß das Zink die Stelle der beiden Hydroxylwasserstoffe einnahm, welche letzteren zusammen mit den beiden Äthylgruppen des Zinkäthyls als Äthan abgespalten wurden; daher das Aufsieden der Toluollösung, das von der Gasentwicklung und der auftretenden Reaktionswärme herrührte. Die entstandene Zinkverbindung wurde durch das Wasser zersetzt, indem sich Zinkhydroxyd abschied und Pinakon zurückbildete:





## c) Einwirkung von Acetylchlorid auf das Pinakon.

4 g vakuumtrockener Substanz wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt und im Destillationskölbchen am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei wieder ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr die Luftfeuchtigkeit abschloß. Gleich anfangs machte sich starke Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar, während das Gemisch sich dunkelbraun färbte. Das Einwirkungsprodukt wurde in Wasser gegossen, unter häufigem Umrühren stehen gelassen und mit Soda neutralisiert. Es fielen gelbe Kristalle aus, die an der Saugpumpe abfiltriert wurden. Im Filtrate waren einzelne Öltröpfchen zu bemerken, die, mit Äther ausgeschüttelt und destilliert, den Siedepunkt 211° bei gewöhnlichem Drucke zeigten. Da sie im Aussehen und Geruch dem Äthylphenylketon, respektive -carbinol ähnelten, so möchte man vermuten, daß ein Bruchteil des Pinakons in Keton und Carbinol gespalten würde. Die vorhandene Menge dieser vermutlichen Spaltungsprodukte reichte jedoch für eine eingehendere Untersuchung nicht aus.

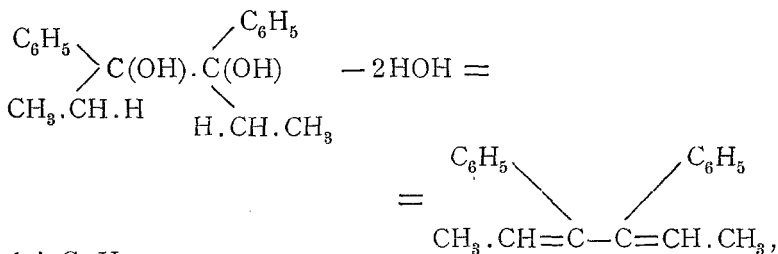
Die abfiltrierten Kristalle konnten durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1270 g Substanz gaben 0·0884 g H<sub>2</sub>O und 0·4231 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1277 g Substanz gaben 0·0913 g H<sub>2</sub>O und 0·4261 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (CH) <sub>x</sub>
	I.	II.	
H. . . .	7·71	7·95	7·64
C. . . .	90·87	91·07	92·30

Die Analysen ließen also auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $(CH)_x$  schließen. Nimmt man an, daß sich unter der wasserentziehenden Wirkung des Acetylchlorides zwei Moleküle Wasser aus dem Pinakon abspalteten, so wäre die Bildung eines Kohlenwasserstoffes erklärt, die sich folgendermaßen formulieren ließe:



d. i.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ .

Eine Destillation der Kristalle im Vakuum bei 8 *mm* Quecksilber ergab als Siedepunkt 158°. Sie bilden weiße, glimmerartige Blättchen vom Schmelzpunkte 99°. Von dem Reten,<sup>1</sup>  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ , einem 8-Methyl-5-Isopropylphenanthren, mit dem sie den Schmelzpunkt gemein haben, sind sie jedenfalls verschieden.

Nach obiger Formulierung besäße der Kohlenwasserstoff zwei doppelte Bindungen. Eventuell könnte er eine ringförmige Struktur besitzen. Um diese Frage zu entscheiden, nahm ich eine Bromierung vor.

#### Bromierung des Kohlenwasserstoffes.

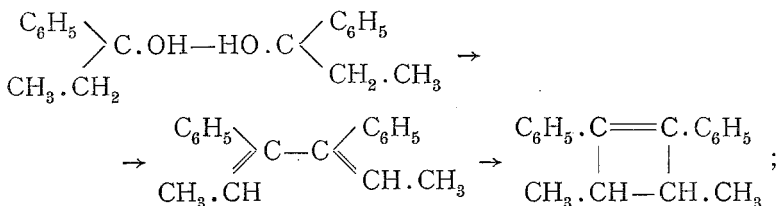
0.793 g Brom wurden in 29.829 g Schwefelkohlenstoff, der durch Rektifikation und Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt und getrocknet worden war, gelöst. Von dieser Lösung wurden 6.6278 g verbraucht, um 0.2698 g Substanz zu sättigen. Somit waren 0.17 g Brom verbraucht worden. Berechnete Menge für zwei Bromatome auf ein  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  = 0.18 g Brom.

Das Bromadditionsprodukt ist kristallisiert, von gelber Farbe, in Schwefelkohlenstoff löslich und zersetzt sich bereits bei 90° unter Braunfärbung.

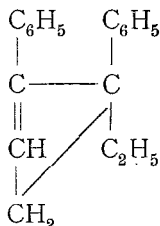
<sup>1</sup> Beilstein, II, 276.



Daß die Bromaddition zu einem Di- und nicht zu einem Tetrabromid führte, kann am einfachsten durch eine Ringformel erklärt werden, und könnte man sich die Wasserabspaltung aus dem Pinakon folgendermaßen vorstellen:



vielleicht wäre für den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  auch die Formel:



in Betracht zu ziehen.

Es ist merkwürdig, daß das vorliegende Pinakon sich gegen die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, im Gegensatz zu andern, analogen Körpern, indifferent verhält, und auch, daß die verschiedenen Versuche, die Hydroxylgruppen nachzuweisen, die seine Glykolnatur dokumentieren sollten, zu keinem klaren Ergebnisse führten, was übrigens auch bei andern Pinakonen beobachtet wurde. Ich mußte, mangels Substanz, die weitere Untersuchung aufgeben.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben und Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz, für ihre fördernde Liebenswürdigkeit und für die wertvollen Ratschläge, die sie mir während meiner Arbeit in reichem Maße zu teil werden ließen, innigsten Dank zu sagen.