Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale;

von *Hans Meerwein*.

(Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.¹⁾)

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 30. September 1918.)*

Die eingehenden Untersuchungen über die bei der Wasserabspaltung aus ditertiären α -Glykolen oder Pinakonen stattfindenden Radikalwanderungen, die sogen. Pinakolinumlagerungen, über die ich vor längerer Zeit in diesen Annalen berichtete²⁾, hatten zu dem Ergebnis geführt, daß bei diesen Umlagerungen keine normalen, charakterisierbaren Zwischenprodukte, wie Äthlenoxyde oder Trimethylenverbindungen auftreten, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomverschiebung stattfindet.³⁾

Die Umlagerung findet demnach unmittelbar nach oder noch wahrscheinlicher gleichzeitig mit der Wasserabspaltung statt. Der Zustand des Pinakonmoleküls unmittelbar nach erfolgter Wasserabspaltung läßt sich durch das folgende, zuerst von Tiffeneau⁴⁾ vorgeschlagene Formelbild

*) Das Erscheinen dieser Abhandlung ist durch die Erschwerung des Postverkehrs nach dem besetzten Gebiet sehr verzögert worden.

D. Red.

¹⁾ Frühere Mitteilungen siehe diese Annalen 376, 152 (1910); 396, 200 (1913); 405, 129 (1914); 417, 255 (1918).

²⁾ Diese Annalen 396, 200 (1913); vgl. auch die Literaturzusammenstellung bei S. Koopal, Intramoleculaire atoomverschuiving bij α -glykolen, Diss. Leiden 1911.

³⁾ Vgl. Montagne, Rec. trav. chim. 24, 111 (1905).

⁴⁾ Compt. rend. 143, 687 (1906); Ann. chim. phys. [8] 10, 330, 373 (1907); Revue générale des sciences pures et appliquées 18, 589 (1907).

veranschaulichen. Das Bestreben nach Valenzabsättigung führt dann weiterhin je nach den Bedingungen entweder ohne Umlagerung zum Äthylenoxyd, oder unter Radikalisierung zum Pinakolin:

Die Reaktion verläuft fast stets in dem zweiten Sinne, d. h. unter Bildung der Pinakoline. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einmal die Äthylenoxyde unter den bei der Wasserabspaltung eingehaltenen Bedingungen meist nicht beständig sind, vielmehr unter Wasseraufnahme das ursprüngliche Pinakon zurückbilden, andererseits nach den Untersuchungen von Montagne und Meerburg¹⁾ die Bildungsgeschwindigkeit der Pinakoline im allgemeinen erheblich größer zu sein scheint, als diejenige der Äthylenoxyde.

Während nun bei den *symmetrisch* gebauten Pinakonen vom allgemeinen Typus

in denen die Funktionen der beiden Hydroxylgruppen durchaus gleichartige sind, die Art des Wasseraustritts für das Endresultat der Umlagerung völlig gleichgültig ist, wird bei den *unsymmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus

¹⁾ Rec. trav. chim. 24, 131 (1905); 28, 267, 270, 272 (1909). Die Bildung der Pinakoline scheint durch H-Ionen beschleunigt zu werden. Es erscheint danach nicht unmöglich, durch Verwendung anderer als der bisher zur Wasserabspaltung verwandten *sauren* Mittel, die erste Reaktion, d. h. die Bildung der Äthylenoxyde, in den Vordergrund zu rücken. Tatsächlich erhielt Erdmann (Diss. Rostock, 1910 S. 65) durch Erhitzen von Benzpinakon mit Phenylisocyanat quantitativ α -Benzpinakolin. Vgl. R. Störmer, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2298 (1906).

in denen die beiden Hydroxyle nicht gleichwertig sind, der Verlauf der Pinakolinumlagerung in erster Linie dadurch bestimmt, welches der beiden Hydroxyle bei der Wasserabspaltung elementar, d. h. als solches abgespalten wird. Das folgende Schema möge dies erläutern:

Als ganzes Hydroxyl wird aber offenbar das reaktionsfähigere, d. h. lockerer gebundene austreten, während das fester gebundene, dessen Wasserstoff infolgedessen stärker ionisiert ist, seinen Wasserstoff zur Wasserbildung abgibt.

Sind beide Hydroxylgruppen gleich oder annähernd gleich fest gebunden, so muß hiernach ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline auftreten, deren Mengenverhältnis sich bei wachsender Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der beiden Hydroxyle immer mehr zu Gunsten des einen oder des anderen Pinakolins verschieben muß. Aus dem Umlagerungsergebnis bei der Wasserabspaltung aus unsymmetrischen Pinakonen läßt sich daher ein Rückschluß ziehen auf die relative Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen im Pinakonmolekül.

Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen ist aber wiederum in erster Linie bedingt durch die Natur der mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale. Wir wissen, daß der Eintritt aromatischer Gruppen in das Carbinolmolekül die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe außerordentlich steigert, so daß beispielsweise im Triphenylcarbinol das Hydroxyl direkt durch Alkoxygruppen substituiert werden kann. Man ist heute wohl allgemein geneigt, diesen reaktivierenden Einfluß der

aromatischen Radikale auf deren besonders große Valenzbeanspruchung zurückzuführen, die bewirkt, daß der zur Bindung der Hydroxylgruppe noch zur Verfügung stehende Affinitätsbetrag mehr oder weniger stark herabgedrückt wird.¹⁾

Das Ergebnis der Wasserabspaltung aus unsymmetrischen Pinakonen vom Typus

wird uns daher nicht nur einen Rückschluß auf die relative Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen gestalten, sondern, da diese bedingt ist durch die mehr oder minder große Affinitätsbeanspruchung der Radikale R und R₁, so muß es durch eine genaue und quantitative Verfolgung der Pinakolinumlagerung bei diesen Pinakonen möglich sein, die Radikale R und R₁ hinsichtlich ihrer Affinitätsbeanspruchung miteinander zu vergleichen.

Als Beispiel diene die Umlagerung des *as*-Dimethyldiphenylglykols

bei dem die größere Affinitätsbeanspruchung der Phenyl- gegenüber der Methylgruppe kaum zweifelhaft sein kann. Das Hydroxyl der Diphenylcarbinolgruppe wird demgemäß das labilere sein und daher im Verlauf der Reaktion als solches abgespalten werden. Wie aus dem folgenden Formelschema hervorgeht, in dem die stärkere Valenzbeanspruchung durch dicke, die schwächere durch dünne Striche angedeutet ist, muß die Umlagerung unter

¹⁾ Vgl. hierzu Claus, Zur Frage nach den Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 432 (1881); Werner, Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen, ebenda 39, 1278 (1906); Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 381 (1912). Über den verschiedenen Sättigungszustand der Doppelbindung siehe Borsche, diese Annalen 375, 145 (1910); Bauer, Journ. prakt. Chem. [2] 72, 206 (1905); Swientolawsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 513 (1909).

Wanderung einer Methylgruppe zum 1,1,1-Diphenylmethylaceton führen:

Diese Schlußfolgerung ist durch die seinerzeit von mir ausgeführte Untersuchung vollkommen bestätigt worden. Der Umlagerung des *as*-Dimethyldiphenylglykols schließen sich die von mir in Gemeinschaft mit F. Kremers, H. Probst und R. Splittegarb durchgeführten Untersuchungen über die Pinakolinumlagerungen des *as*-Diphenyldimethylglykols, *as*-Diphenylendiethylglykols, *as*-Diphenyltetramethylenglykols und *as*-Diphenylpentamethylenglykols, über die ich in der vorhergehenden Abhandlung eingehend berichtete, vollkommen an.¹⁾ In allen diesen Fällen handelt es sich um einen Vergleich zwischen aromatischen und aliphatischen Radikalen, bei denen eine erhebliche Verschiedenheit hinsichtlich der Affinitätsbeanspruchung von vornherein erwartet werden konnte.

Daß es jedoch durch das Studium der Pinakolinumlagerung asymmetrischer Pinakone auch gelingt, feinere Unterschiede in der Valenzbeanspruchung festzustellen, geht aus dem Ergebnis der Untersuchung über das Verhalten des *as*-Diphenyldiphenylenglykols bei der Wasserabspaltung hervor. Hierbei entsteht ausschließlich unter Ringerweiterung das 9,9-Diphenylphenanthron. Gemäß folgendem Schema

muß man aus diesem Ergebnis schließen, daß das den Phenylgruppen benachbarte Hydroxyl das labilere ist, d. h. daß die Affinitätsbeanspruchung der Phenylgruppe

¹⁾ Vgl. die Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung.

größer ist als diejenige der Phenylengruppe. Wie schon in der früheren Abhandlung erwähnt, steht dieses Ergebnis im Einklang mit der von W. Schlenck¹⁾ festgestellten größeren Dissoziationsfähigkeit des Hexaphenyläthans gegenüber derjenigen des Dibiphenyläthans.

Auf Grund dieses Ergebnisses erschien es nicht aussichtslos, auch die Affinitätsbeanspruchung der aliphatischen Radikale nach dieser Methode zu untersuchen. Daß in dieser Hinsicht zwischen der Methyl- und Äthylgruppe ein erheblicher Unterschied besteht, ist bereits durch das Ergebnis der Umlagerung des *as*-Dimethyl-diäthylglykols erwiesen. Wäre die Affinitätsbeanspruchung der Methyl- und Äthylgruppe gleichgroß, so müßte ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline entstehen. Nach der in Gemeinschaft mit R. Splittegarb ausgeführten Untersuchung bildet sich bei dieser Reaktion jedoch *ausschließlich* das Äthyl-tertiärämyl-keton. Es zeigt sich also, wie das folgende Umlagerungsschema veranschaulichen möge,

daß das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe lockerer gebunden ist und daher im Verlaufe der Umlagerung als solches abgespalten wird. Daraus folgt aber, daß die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe größer sein muß, als diejenige der Äthylgruppe.

Um festzustellen, welche Gesetzmäßigkeit diesem Ergebnis zugrunde liegt, ob beispielsweise die Affinitätsbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale mit steigender Kohlenstoffatomzahl stetig abnimmt, dieselbe also nur eine Funktion des Molekulargewichts darstellt, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Ad. Schweinheim

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1753 (1910); diese Annalen **372**, 21 (1910).

das *as*-Dimethyldi-*n*-propylglykol (I) und das *as*-Dimethyldi-*n*-butylglykol (II),

einer eingehenden Untersuchung hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Wasserabspaltung unterzogen. Das Resultat war ein überraschendes. Im Gegensatz zum Verhalten des *as*-Dimethyldiäthylglykols liefern beide Pinakone bei der Wasserabspaltung ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline.

Das Mengenverhältnis der entstandenen Pinakoline ließ sich durch die sehr verschiedene Bildungsgeschwindigkeit ihrer Semicarbazone und deren verschiedene Löslichkeit mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ bestimmen.

Hiernach beträgt das Mengenverhältnis des aus dem *as*-Dimethyldi-*n*-propylglykol nach folgendem Schema ent-

stehenden *Propyl-tertiärhexyl-ketons* (I) zum *1,1,1-Methyldi-propylaceton* (II) etwa 10:8. Die Valenzbeanspruchungen der Methyl- und *n*-Propylgruppe sind hiernach also annähernd gleich groß und zwar scheint diejenige der Methylgruppe etwas größer zu sein, als die der *n*-Propylgruppe.

Beim *as*-Dimethyldi-*n*-butylglykol, aus dem gemäß folgendem Reaktionsschema

das *Butyl-tertiärheptyl-keton* (I) und das *1,1,1-Methyldibutyl-aceton* (II) erhalten wurden, überwiegt die Menge des Butyl-tertiärheptyl-ketons bedeutend. Das Mengenverhältnis des Pinakolins I zum Pinakolin II beträgt etwa 2:1. Die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe erscheint hiernach also wesentlich größer als diejenige der n-Butylgruppe.

Fassen wir die bisher gewonnenen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich also, daß die Affinitätsbeanspruchungen der Methyl- und n-Propylgruppe annähernd gleich groß und zwar erheblich größer sind als diejenige der Äthyl- und n-Butylgruppe.

Was bei diesem Resultat auf den ersten Blick überrascht, ist die Tatsache, daß die Valenzbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale mit wachsender Kohlenstoffatomzahl nicht kontinuierlich ab- oder zunimmt, sondern periodisch wechselt.

Den gleichen auffallenden periodischen Wechsel in den Umlagerungsergebnissen finden wir wieder bei den *cyclischen* Pinakonen: den as-Dialkyltetramethylenglykolen und as-Dialkylpentamethylenglykolen. Während das *as-Dimethyl-* und *Di-n-propyltetramethylenglykol* (I u. III) ausschließlich oder doch zur Hauptsache unter Ringerweiterung in die 2,2-Dialkylcyclohexanone übergehen, liefert das *as-Diäthyltetramethylenglykol* (II) vorwiegend unter Erhaltung des fünfgliedrigen Ringes das 1,1-Äthylpropionyl-cyclopentan¹⁾:

---

¹⁾ Die in der früheren Abhandlung [diese Annalen **396**, 202 (1912)] mitgeteilte Beobachtung, wonach das Mengenverhältnis des 2,2-Dimethylcyclohexanons zum 1,1-Äthylpropionylcyclopentan von der bei der Umlagerung eingehaltenen Temperatur abhängig ist, hat sich bei erneuter Prüfung als nicht richtig erwiesen. Die unrichtige Beobachtung ist darauf zurückzuführen, daß seinerzeit die geringe Bildungsgeschwindigkeit des 1,1-Äthylpropionyl-cyclopentansemicarbazons nicht genügend beachtet wurde.

I

II

III

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Affinitätsbeanspruchung der Methyl- und n-Propylgruppe gegenüber der Tetramethylenkette größer, diejenige der Äthylgruppe dagegen kleiner ist.

In der Cyclohexanreihe liegen bisher nur Untersuchungen über das *as*-Dimethyl- und Diäthyl-pentamethylen-glykol vor. Auch hier liegen die Resultate in demselben Sinne, wie bei den entsprechenden Tetramethylenverbindungen. Während aus dem *as*-Dimethylpentamethylen-glykol (I) ein Gemisch von 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan entsteht, liefert das *as*-Diäthylpentamethylen-glykol (II) ausschließlich das 1,1-Äthylpropionylcyclohexan:

Auch die Ergebnisse dieser Versuche lassen die ge-

ringere Affinitätsbeanspruchung des Äthylradikals gegenüber dem Methylradikal deutlich hervortreten.

Aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial über die Valenzbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale ergibt sich demnach übereinstimmend, daß mit wachsender Kohlenstoffatomzahl die Valenzbeanspruchung der normalen Alkyle abnimmt; diese Abnahme ist jedoch keine kontinuierliche, sondern eine periodisch wechselnde, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl.

Diese auf den ersten Blick überraschende Gesetzmäßigkeit wird auf Grund folgender Betrachtung leicht verständlich. Nimmt man an, daß der Methylgruppe eine andere und zwar eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt als einem Wasserstoffatom, wozu man auf Grund der größeren Reaktionsfähigkeit der tertiär gebundenen Atome und Radikale wohl berechtigt ist, so muß bei dem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das gegen Wasserstoff höherwertige Methyl, d. h. beim Übergang vom Methyl- zum Äthylradikal, die verfügbare freie Valenz herabgesetzt werden. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Äthylgruppe eine geringere Affinitätsbeanspruchung aufweist als die Methylgruppe. Diese Verhältnisse lassen sich durch folgende Formeln veranschaulichen, in denen wiederum dickere und dünnere Striche die verschiedene Affinitätsbeanspruchung andeuten sollen:

Gehen wir zur n-Propylgruppe über, so kann man sich diese durch Ersatz eines Wasserstoffatoms im Methyl durch eine Äthylgruppe entstanden denken; da aber die Valenzbeanspruchung der Äthylgruppe geringer ist als diejenige der Methylgruppe, so folgt daraus

unmittelbar, daß das n-Propylradikal eine größere Valenzbeanspruchung aufweisen muß als das Äthylradikal. Die gleichen Erscheinungen müssen sich bei den höheren Homologen der normalen Alkylradikale periodisch wiederholen. Eine konsequente Durchführung dieser Betrachtung führt also, in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Gesetzmäßigkeit dazu, bei den normalen Alkylgruppen eine periodisch wechselnde Affinitätsbeanspruchung anzunehmen, wobei den Alkylen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen eine größere Affinitätsbeanspruchung zuzuschreiben ist, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl.¹⁾ Man wird jedoch annehmen müssen, daß die angegebene Periodizität nur in den Anfangsgliedern der Reihe klar hervortreten wird, indem mit wachsender Kohlenstoffatomzahl auch innerhalb der Alkylgruppen ein gewisser Valenzausgleich stattfindet, wodurch

---

¹⁾ In der bereits zitierten Abhandlung von Tschitschibabin „Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogen. ungesättigten Verbindungen“ [Journ. prakt. Chem. [2] 86, 381 (1912)] gelangt dieser Forscher auf Grund gleicher Erwägungen zu ganz ähnlichen Schlußfolgerungen (S. 418). Vgl. auch Pauly, diese Annalen 383, 254 (1911) und Flürschheim, Journ. prakt. Chem. [2] 66, 321 (1902); 71, 497 (1905) u. a. O.

Es liegt nahe, die häufig beobachteten periodischen Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften homologer Reihen auf diese Gesetzmäßigkeit zurückzuführen [vgl. Biach, Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 43 (1905)]. Auch hinsichtlich der Esterifizierungsgeschwindigkeit der normalen primären Alkohole, die jedenfalls in hohem Grade durch die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe beeinflusst wird, sollte man ähnliche periodische Erscheinungen erwarten. Andeutungen hierfür finden sich in den neuesten Untersuchungen von Michael über diesen Gegenstand [Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3157 (1909)], die besonders die auffallend geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit des Äthylalkohols gegenüber dem Methylalkohol und den höheren normalen primären Alkoholen deutlich erkennen lassen. Im Hinblick auf die bei dieser Reaktion auftretenden sterischen Einflüsse ist es jedoch nicht verwunderlich, daß die erwartete Gesetzmäßigkeit nicht in klarer Weise zum Ausdruck kommt.

die Unterschiede in der Affinitätsbeanspruchung allmählich verschwinden.¹⁾

Bei den Alkylen mit verzweigter Kohlenstoffkette müssen die Unterschiede hinsichtlich der Affinitätsbeanspruchung noch ausgeprägter sein. Es ergibt sich aus folgender schematischer Gegenüberstellung der Äthyl-, Isopropyl- und Tertiärbutylgruppe, daß in dieser Reihe die Affinitätsbeanspruchung *ständig abnehmen* muß:

Von derartigen Pinakonen ist bisher nur das *Trimethyl-tertiärbutyl-glykol* untersucht.²⁾ Dasselbe liefert bei der Wasserabspaltung ausschließlich das *Hexamethyl-aceton* oder *Pivalon*. Die folgende schematische Wiedergabe dieser Umlagerungsreaktion zeigt, daß in diesem

Pinakon das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe das lockerer gebundene ist, woraus man in Übereinstimmung mit der theoretischen Forderung folgern muß, daß die Affinitätsbeanspruchung der Tertiärbutylgruppe erheblich geringer ist als diejenige der Methylgruppe.

Von erheblichem Interesse wäre ferner die Untersuchung von Pinakonen mit ungesättigten Alkylradikalen, so des *as*-Dimethyldiallylglykols und des *as*-Dimethyldibenzylglykols gewesen, da in diesen Fällen ganz besonders große Unterschiede in der Affinitätsbeanspruchung der Gruppen zu erwarten waren. Das *as*-Dimethyldiallyl-

¹⁾ Swientolawsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 541 (1909).

²⁾ Richard, Ann. chim. phys. [8] 21, 391 (1910).

glykol konnte jedoch bisher auffallenderweise weder aus Dimethylglykolsäureester mit Allylmagnesiumbromid¹⁾ noch aus Diallylglykolsäureester mit Methylmagnesiumjodid erhalten werden. Das as-Dimethyldibenzylglykol, das leicht durch Umsetzung von Dimethylglykolsäureester mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht²⁾, liefert bei der Wasserabspaltung kein Pinakolin, sondern ausschließlich unter zweimaligem Wasseraustritt den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff:

Nach dieser Richtung hin befindet sich die Untersuchung also noch in ihren ersten Anfängen. Überhaupt bin ich mir wohl bewußt, daß die im vorstehenden abgeleitete Gesetzmäßigkeit über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale noch gründlicher experimenteller Bestätigung bedarf, um als sichere Grundlage für weitere theoretische Schlußfolgerungen dienen zu können. Dahingehende Versuche waren bereits im Gange, als sie durch den Krieg jäh unterbrochen wurden. So sollten die einfachen aliphatischen Glykole in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, vor allem aber war ich bemüht, solche Pinakone darzustellen, die einen direkten Vergleich der höheren aliphatischen Radikale hinsichtlich ihrer Affinitätsbeanspruchung gestatten. Bisher waren diese Versuche ohne Erfolg, da es nicht möglich war, aus dem Diäthyl- und Dipropylglykolsäureester durch Umsetzung mit n-Propyl- bzw. n-Butylmagnesiumbromid die erwarteten Pinakone zu erhalten. Die Reaktion bleibt in diesen Fällen bei der Bildung der Oxyketone stehen.³⁾ Es wird daher

¹⁾ Vgl. Grignard, *Compt. rend.* 138, 1108 (1901); *Ann. chim. phys.* [7] 24, 450 (1901); Houben, *Ber. d. d. chem. Ges.* 36, 2898 (1903); Janowsky, *Zentralbl.* 1908, II, 1412.

²⁾ Parry, *Journ. chem. soc.* 99, 1173 (1911).

³⁾ Das gleiche beobachtete ich auch bei Versuchen zur Darstellung des as-Diphenylditolyl- und as-Diphenyldianisylglykols. Ich beabsichtige, durch Untersuchung der Pinakolinumlagerung

erforderlich sein, eine neue Methode zur Gewinnung dieser Pinakone auszuarbeiten, doch müssen diese Versuche auf günstigere Zeiten verschoben werden.

Zur bequemer Orientierung habe ich am Schlusse der Abhandlung die bisher untersuchten unsymmetrischen Pinakone und die aus ihnen bei der Wasserabspaltung entstehenden Pinakoline übersichtlich zusammengestellt. Die Tabelle zeigt aufs deutlichste den außerordentlich mannigfaltigen und scheinbar ganz regellosen Verlauf dieser Umlagerungen. Die vorstehend entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Pinakolinumlagerung und den Einfluß der Affinitätsbeanspruchung der am Aufbau des Pinakonmoleküls beteiligten Radikale auf den Verlauf der Umlagerung ermöglichen es, alle diese Reaktionen in einheitlicher und befriedigender Weise zu erklären.

Spezieller Teil.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit, der in Gemeinschaft mit den Herren Fritz Kremers¹⁾ und Adolf Schweinheim ($\dagger$)²⁾ ausgeführt wurde, zerfällt in Untersuchungen über *acyclische* und *cyclische* Pinakone. An die Besprechung des *as-Dimethyl-di-n-propylglykols* und *as-Dimethyl-di-n-butylglykols* schliessen sich Untersuchungen über die Pinakolinumlagerung des *Tetraäthylglykols* und des *1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols* an, die zwar nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen, aber zum Zwecke der Richtigstellung von

dieser Pinakone den Einfluß der Substitution auf die Valenzverteilung im Benzolring zu studieren. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt. Vgl. auch im experimentellen Teil unter Tetraäthylglykol.

¹⁾ Inaug.-Diss. Bonn, 1913.

²⁾ Inaug.-Diss. Bonn, 1914. Herr Dr. Adolf Schweinheim ist am 27. November 1916 als Unteroffizier des Res.-Fußart.-Regts. Nr. 18 gefallen. Ich habe in ihm einen strebsamen, unermüdlichen und tüchtigen Mitarbeiter verloren, dem ich stets ein ehrendes Andenken bewahren werde.

H. Meerwein.

Literaturangaben, die sich im Widerspruch mit unseren Resultaten befanden, erforderlich waren. Von *cyclischen* Pinakonen werden das *as-Dipropyltetramethylenglykol* und das *as-Diäthylpentamethylenglykol* neu beschrieben, und im Anschluß daran einige ergänzende Beobachtungen über das schon in der früheren Abhandlung besprochene *as-Diphenylpentamethylenglykol* mitgeteilt.

I. Acyclische Pinakone.

(Mitbearbeitet von A. Schweinheim.)

1. *as-Dimethyl-di-n-propylglykol*,

Das Glykol wurde durch Umsetzung von Dimethylglykolsäureester mit n-Propylmagnesiumbromid gewonnen:

Wie bereits in der früheren Abhandlung betont, ist zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Oxyssäureester ein größerer Überschuß von Alkylmagnesiumverbindung (4 Mol.) erforderlich, da ein Teil derselben durch das alkoholische Hydroxyl des Oxyssäureesters zersetzt wird. Trotzdem bleibt im vorliegenden Falle die Ausbeute erheblich hinter der theoretischen zurück infolge einer überraschenden Nebenreaktion, die sich durch Entwicklung reichlicher Mengen Propylen zu erkennen gibt. Es handelt sich hierbei um eine Reduktionswirkung der metallorganischen Verbindung unter Abspaltung von Propylen, die etwa nach folgendem Schema verläuft:

Die Reaktion führt also zur Bildung des *Dimethylmonopropylglykols*. Die gleiche Nebenreaktion beobachteten wir auch bei der Darstellung des *as*-Dimethyldibutylglykols sowie des *as*-Dipropyltetramethylen- und *as*-Diäthylpentamethylenglykols. Ähnliche reduzierende Wirkungen metallorganischer Verbindungen sind bereits von verschiedenen Forschern festgestellt worden. So wird Chloral durch Zinkäthyl zum Trichloräthylalkohol¹⁾, Benzpinakon durch dasselbe Reagens zum Benzpinakolinalkohol²⁾ und Cyclohexanon durch Butylmagnesiumjodid zum Cyclohexanol³⁾ reduziert. Ein dem vorliegenden völlig analoger Fall wurde von Letellier⁴⁾ beobachtet, der bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf β -Oxypivalinsäureester neben dem normalen Glykol

in geringer Menge ein zweites Glykol von der Formel

$$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$$

erhielt.

Zu einer aus 246 g n-Propylbromid (2 Mol), 48 g Magnesium (2 Mol) und 600 ccm Äther bereiteten Lösung von Propylmagnesiumbromid läßt man unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Turbinieren eine Lösung von 59 g Dimethylglykolsäuremethylester ($\frac{1}{2}$ Mol) in 300 ccm Äther langsam eintropfen. Die Reaktion verläuft ziemlich lebhaft. Sobald der gesamte Ester zugegeben ist, wird die Kühlung entfernt; sofort beginnt die Entwicklung eines kontinuierlichen Gasstromes. Nach 2—3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reak-

¹⁾ Garzarolli, diese Annalen 210, 63 (1881).

²⁾ Delacre, Beilstein III. Aufl. II, 1905.

³⁾ Sabatier und Mailhe, Compt. rend. 141, 298 (1905).

⁴⁾ Compt. rend. 146, 343 (1908); Vgl. ferner Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. 17, Ref. 317 (1884); Markownikow, ebenda 16, 2284 (1889); Jahresber. 1870, 646; Schtscherbakow, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1710 (1881); Grigorowitsch und Pawlow, ebenda 24, Ref. 667 (1891); Kötze, diese Annalen 400, 58 (1913); Gorski, Zentralbl. 1912, II, 1527; 1913, I, 2021; Egorowa, ebenda 1910, I, 1003; 1915, I, 1055; Konowalow, ebenda 1906, II, 312.

tionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei ebenfalls noch eine reichliche Gasentwicklung auftritt. Das entwickelte Gas wurde durch Brom geleitet und durch die Bildung von Propylenbromid (Siedepunkt 144°) als Propylen identifiziert. Die Magnesiumverbindung wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die wäßrige Lauge wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen werden über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert, und das zurückbleibende dickflüssige Öl im Vakuum fraktioniert. Hierbei erhält man nur einen geringen Vorlauf an unverändertem Ester; die Hauptmenge des Reaktionsproduktes geht als farbloses, dickflüssiges Öl zwischen 95 und 115° unter 14 mm Druck über. Erhalten 73 g.

Die Größe des Siedepunktsintervalles sowie starke Schlierenbildung deuten darauf hin, daß keine einheitliche Verbindung vorliegt. Eine beim Hauptsiedep. 107° unter 14 mm Druck aufgefangene Probe wurde analysiert:

$0,1382$ g gaben $0,3428$ CO_2 und $0,1595$ H_2O .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Gef.
C	63,58	68,90	67,65
H	12,20	12,73	12,92

Die gefundenen Zahlenwerte lassen erkennen, daß ein Gemisch des gesuchten *as*-Dimethyldipropylglykols mit dem durch Reduktionswirkung des Propylmagnesiumbromids entstandenen Dimethylmonopropylglykol vorliegt. Eine Trennung des Gemisches durch fraktionierte Destillation ließ sich bei der geringen Siedepunktsdifferenz nicht erzielen. Für die weitere Untersuchung des *as*-Dimethyldipropylglykols ist die Beimengung des Dimethylmonopropylglykols ohne Bedeutung, da sich das bei der Wasserabspaltung aus diesem entstehende Propylisopropylketon leicht durch Destillation von dem aus dem *as*-Dimethyldipropylglykol sich bildenden Pinakolin trennen läßt.

Das *as*-Dimethyldipropylglykol ist auf dieselbe Weise

bereits von Parry¹⁾ dargestellt, der allerdings das Auftreten eines Nebenprodukts übersehen hat. Er gibt als Siedep. 105° unter 15 mm Druck an.

Umlagerung des as-Dimethyldi-n-propylglykols.

160 g Glykolgemisch läßt man unter kräftigem Turbinieren in 1300 g eiskalte konz. Schwefelsäure eintropfen. Um eine möglichst vollständige Polymerisation und damit eine leichte Abtrennung der nebenher entstehenden Butadiene zu erzielen, läßt man das Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf auf Eis gegossen, und die entstandenen Ketone mit Wasserdampf abgeblasen. Zur Entfernung der noch beigemengten ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird das abgehobene Öl mit einer Auflösung von Kaliumpermanganat in Aceton bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Das nach dem Abfiltrieren des Manganschlammes und Abdestillieren des Acetons zurückbleibende Öl wird getrocknet und wiederholt unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Es zerfällt hierbei in einen von 130—140° siedenden Anteil (26 g) mit dem Hauptsiedep. 135—136° und einen von 180—195° siedenden Anteil (60 g) mit dem Hauptsiedep. 186—188°.

Die bei 135—136° siedende Fraktion stellt ein farbloses, stark pfefferminzartig riechendes, leichtbewegliches Öl dar. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_7H_{14}O$.

0,0936 g gaben 0,2525 CO_2 und 0,1048 H_2O .

	Ber. für $C_7H_{14}O$	Gef.
C	73,61	73,57
H	12,36	12,53

¹⁾ Journ. chem. Soc. **99**, 1171 (1911). In einer nach Vollendung der vorliegenden Untersuchung veröffentlichten Abhandlung (Zentralbl. 1915, I, 877) macht W. Parry auch Mitteilungen über die Pinakolinumlagerung des as-Dimethyldi-n-propylglykols. Nach seinen Untersuchungen entsteht hierbei ausschließlich das Propyl-tertiärhexylketon. Das von ihm beschriebene Semicarbazon dieses Pinakolins (Schmelzp. 145°) ist jedoch gerade dasjenige des isomeren 1,1,1-Methyl-dipropylacetons.

Die Verbindung stellt das aus dem Dimethylmonopropylglykol durch Wasserabspaltung entstandene *Propylisopropylketon* dar:

Das aus dem Keton gewonnene *Semicarbazon* bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin feine, weiche Nadeln vom Schmelzp. 119°.

Zum Zwecke der Identifizierung stellten wir das Propyl-isopropylketon durch Oxydation des aus Isobutyraldehyd und n-Propylmagnesiumbromid gewonnenen Propyl-isopropylcarbinols¹⁾ (Siedep. 141—142°) dar und fanden völlige Übereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen. Das Propyl-isopropylketon wurde auf anderem Wege bereits von Blaise²⁾ dargestellt, der den Siedepunkt zu 129—130°, den Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 117—118° angibt. Worauf die nicht unerheblichen Abweichungen dieser Angaben von unseren Beobachtungen zurückzuführen sind, wurde nicht aufgeklärt.

Die von 180—190° siedende Fraktion des aus dem as-Dimethyldipropylglykol erhaltenen Ketongemisches besteht, wie bereits im theoretischen Teil hervorgehoben, aus den beiden theoretisch möglichen Pinakolinen, dem *Propyl-tertiärhexyl-keton* (I) und dem *1,1,1-Methyldipropyl-aceton* (II):

Um zunächst die Anwesenheit der beiden Pinakoline zu beweisen, und zugleich einen Aufschluß über das Mengenverhältnis der beiden Ketone zu gewinnen, haben wir das Ketongemisch der Oxydation mit mäßig konz. Salpetersäure unterworfen. Hierbei entstehen neben-

¹⁾ Muset, Bull. de l'Acad. royale Belg. 1906, 775.

²⁾ Compt. rend. 132, 479 (1901).

einander die *Dimethylpropylelessigsäure* (I) und die *Methyldipropylelessigsäure* (II):

Aus dem Mengenverhältnis der erhaltenen Säuren berechnet sich das Mengenverhältnis des Propyl-tertiärhexylketons zum 1,1,1-Methyldipropylacetone zu etwa 11:8.

30 g Pinakolgemisch läßt man unter kräftigem Turbinieren in 300 ccm zum Sieden erhitzte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 eintropfen. Die unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden eintretende Reaktion läßt man unter gelindem Erwärmen und ständigem Rühren weitergehen, bis der Pinakolingeruch vollständig verschwunden ist, was nach etwa 2 Stunden erreicht ist. Die entstandenen Säuren werden mit Wasserdampf abgeblasen und durch Aufnehmen in Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Durch wiederholte Destillation im Vakuum läßt sich das erhaltene Säuregemisch unschwer in zwei Fraktionen zerlegen: Fraktion I (4,5 g) mit dem Siedep. 105—108° unter 14 mm Druck, Fraktion II (4 g) mit dem Siedep. 118 bis 122° unter 14 mm Druck.

Fraktion I stellt nach dem Ergebnis der Titration die *Dimethylpropylelessigsäure* dar.

0,3385 g verbrauchten 26,05 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
Äquiv.	130,1	129,9

Die Säure ist bereits von Haller und Bauer¹⁾ dargestellt. Sie fanden den Siedep. 101—102° bei 11 mm Druck in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen.

Die höher siedende Fraktion II erstarrt sehr bald zu feinen Blättchen, die nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzp. 43—44° zeigen. Elementaranalyse und

¹⁾ Compt. rend. 148, 129 (1909).

Titration zeigen, daß die bisher unbekannte *Methyldipropyllessigsäure* vorliegt.

I. 0,1535 g gaben 0,3854 CO₂ und 0,1558 H₂O.

II. 0,1800 g verbrauchten 11,57 $\frac{1}{10}$ -KOH.

	Ber. für	Gef.	
	C ₉ H ₁₈ O ₂	I	II
C	68,29	68,47	—
H	11,47	11,36	—
Äquiv.	158,1	—	155,6

Nachdem somit das Vorliegen der beiden theoretisch möglichen Pinakoline erwiesen war, sahen wir uns nach einer Methode um, die beiden Isomeren möglichst quantitativ voneinander zu trennen. Dies gelang verhältnismäßig leicht auf Grund der Beobachtung, daß sich das Propyl-tertiärhexyl-keton erheblich langsamer mit Semicarbazid vereinigt als das isomere 1,1,1-Methyldipropyl-aceton.¹⁾ Außerdem ist die Löslichkeit der beiden Semicarbazone sehr verschieden.

1,1,1-Methyldi-n-propylaceton,

20 g Pinakolingemisch werden mit der für die Hälfte berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in üblicher Weise angesetzt. Nach dreitägigem Stehen wird das unveränderte Pinakolin mit Wasserdampf abdestilliert und das zurückbleibende *Semicarbazon* aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Es bildet strahlig angeordnete, dicke Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 149—150°.

0,1289 g gaben 21,9 ccm Stickgas bei 16,5° u. 756,5 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₃ ON ₃	Gef.
N	19,75	19,94

¹⁾ Zur Geschwindigkeit der Semicarbazonbildung bei Ketonen vgl. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 60, 349 (1899); 72, 543 Anm.; Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4038 (1901); 39, 2146 (1906); Stewart. Journ. chem. Soc. 87, 185 (1905).

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit 20prozentiger Oxalsäure abgeschiedene *1,1,1-Methyldipropylacetone* bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von starkem, campherartigem Geruch. Erhalten 8 g. Siedep. 191,5—192°.

$$d_4^{20} = 0,8351; n_D^{20} = 1,42927.$$

0,1369 g gaben 0,3861 CO₂ und 0,1605 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O	Gef.
C	76,85	76,92
H	12,91	13,12
MR _D	48,39	48,23

Durch Salpetersäure wird das *1,1,1-Methyldipropylacetone* in der oben angegebenen Weise glatt zur *Methyldipropyleessigsäure* oxydiert. Erhalten 1,1 g Säure aus 2 g Pinakolin, Schmelzp. 44°.

n-Propyl-tertiärhexyl-eton (4,4-Dimethyl-5-keto-octan),

Das bei der Semicarbazonbildung unverändert zurück-erhaltene Pinakolin wird mit einem größeren Überschuß an Semicarbazid behandelt. Nach einmonatigem Stehen ist die Semicarbazonbildung nahezu vollendet. Das nach dem Abblasen der letzten Pinakolinreste verbleibende *Semicarbazon* stellt eine zähflüssige Masse dar. Es ist in Ligroin bedeutend leichter löslich als das Semicarbazon des *1,1,1-Methyldipropylacetons*. Durch Krystallisation aus Petroläther erhält man es in feinen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 104°.

0,1347 g gaben 22,9 cem Stickgas bei 18° u. 758 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₂ ON ₃	Gef.
N	19,75	19,89

Das aus dem Semicarbazon mit wäßriger Oxalsäure abgeschiedene *Propyl-tertiärhexyl-eton* stellt ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von starkem, campherartigem Geruch dar. Erhalten 10 g. Siedep. 188,5—189°.

$$d_4^{20} = 0,8295; n_D^{20} = 1,42634.$$

0,1300 g gaben 0,3649 CO₂ und 0,1500 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O	Gef.
C	76,85	76,55
H	12,91	12,91
MR _D	48,39	48,27

Das auf diese Weise ermittelte Mengenverhältnis des Propyl-tertiärhexyl-ketons zum 1,1,1-Methyldipropylaceton (10:8) in dem ursprünglichen Pinakolgemisch stimmt recht befriedigend mit dem aus dem Ergebnis der Oxydation abgeleiteten Wert (11:8) überein.

Das Propyltertiärhexylketon ist wahrscheinlich mit dem von Szymanski¹⁾ durch Wasserabspaltung aus dem *symmetrischen* Dimethyldi-n-propylglykol erhaltenen Pinakolin identisch, dessen Konstitution er jedoch nicht beweisen konnte:

Jedenfalls spricht der angegebene Siedep. 182—187° für diese Annahme. Es hätte demnach in diesem Falle, ähnlich wie bei der Umlagerung des sym-Dimethyldi-äthylglykols²⁾, die Wanderung einer Methylgruppe stattgefunden.

2. *as*-Dimethyldi-n-butylglykol,

Das *as*-Dimethyldibutylglykol wurde analog dem vorhergehenden durch Umsetzung von Dimethylglykolsäureester mit n-Butylmagnesiumbromid gewonnen. Bei der Darstellung des hierzu erforderlichen n-Butylalkohols aus Formaldehyd und n-Propylmagnesiumbromid nach dem Vorgange von Malengreau beobachteten wir, daß bei zu langer Reaktionsdauer die Ausbeute an n-Butyl-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1533 (1886).

²⁾ Lawrinowitsch, diese *Annalen* 185, 122 (1877); Herschmann, Wiener Monatsh. 14, 233 (1893); Braun und Kittel, ebenda 27, 803 (1903).

alkohol sehr erheblich abnimmt, während gleichzeitig ein höher siedendes Nebenprodukt, das *Formaldehyddi-n-butyl-acetal* $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix}$, Siedep. 176—179°, auftritt. Die gleiche Beobachtung wurde bereits von Dupont¹⁾ gemacht. Bei richtig geleiteter Operation erhielten wir 77 Proz. Ausbeute an reinem, bei 177° siedendem n-Butylalkohol.

Bei der Darstellung des as-Dimethyldibutylglykols entsteht, analog wie bei der Gewinnung des as-Dimethyldipropylglykols als Nebenprodukt unter Abspaltung von Butylen das *Dimethylmonobutylglykol*

Aus 274 g n-Butylbromid (Siedep. 100—101°), 48 g Magnesium und 59 g Dimethylglykolsäuremethylester wurden 80 g Glykolgemisch vom Siedep. 110—130° unter 10 mm Druck erhalten. Durch sorgfältiges Fraktionieren unter vermindertem Druck lassen sich die beiden Glykole voneinander trennen. 160 g Glykolgemisch ergaben:

I. 25 g einer Fraktion vom Siedep. 107—115° unter 10,5 mm Druck, mit dem Hauptsiedep. 109—113°, die, wie die Analyse zeigt, in der Hauptmenge das durch Butylenabspaltung entstehende *Dimethylmonobutylglykol* darstellt.

0,1349 g gaben 0,3227 CO₂ und 0,1527 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	65,69	65,24
H	12,41	12,67

II. 115 g *as-Dimethyldi-n-butylglykol* vom konstanten Siedep. 130,5—131° unter 9 mm Druck. Die Ausbeute an reinem Glykol beträgt demnach, bezogen auf den angewandten Ester, 56 Proz. d. Th. Das as-Dimethyl-

¹⁾ Compt. rend. 148, 1523 (1909); vgl. ferner Pariselle, ebenda 148, 849 (1909). Wie wir durch einen besonderen Versuch feststellten, läßt sich bei der analogen Darstellung des n-Propylalkohols aus Formaldehyd und Äthylmagnesiumbromid auch nach 3 tägiger Reaktionsdauer das Auftreten eines Acetals nicht beobachten.

dibutylglykol besitzt den bekannten schimmelartigen Geruch der Pinakone. Es erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald zu einer festen, strahlig krystallinischen Masse vom Schmelzp. $32-32,5^{\circ}$. Eine Probe, aus wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, zeigt denselben Schmelzpunkt; das Glykol ist also bereits rein, was durch die Analyse bestätigt wird:

0,1642 g gaben 0,4287 CO_2 und 0,1912 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gef.
C	71,22	71,21
H	12,96	13,03

Umlagerung des as-Dimethyldi-n-butylglykols.

Die Umlagerung wurde in der gleichen Weise wie beim as-Dimethyldipropylglykol ausgeführt. Aus 115 g Glykol wurden 77 g des unter 15,5 mm Druck bei 103 bis 108° siedenden Pinakolingemisches erhalten, was einer Ausbeute von 73 Proz. entspricht.

Aus dem weiten Siedepunktsintervall, sowie aus der starken Schlierenbildung bei der Destillation läßt sich entnehmen, daß bei der Umlagerung die beiden theoretisch möglichen Pinakoline, das *n-Butyl-tertiärheptyl-keton* (I) und das *1,1,1-Methyldi-n-butylaceton* (II)

nebeneinander entstanden sind.

Die Trennung der isomeren Pinakoline gründet sich auch in diesem Fall auf die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit ihrer Semicarbazone und deren außerordentlich verschiedene Löslichkeit in Ligroin.

1,1,1-Methyldi-n-butylaceton,

31 g Pinakolingemisch werden mit etwas mehr als der für die Hälfte berechneten Menge Semicarbazidlösung

versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hat sich der größte Teil des 1,1,1-Methyl-dibutylaceton-semicarbazons in Form derber Krystallnadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin scharf bei 108° schmelzen. Aus der vom Semicarbazon abfiltrierten Lösung wird das unangegriffene Pinakolin mit Wasserdampf abdestilliert. Hierbei bleibt eine geringe Menge eines Semicarbazons von gummiartiger Konsistenz zurück, aus dem durch Krystallisation aus Ligroin noch etwas von dem Semicarbazon des 1,1,1-Methyldibutylacetons vom Schmelzpt. 108° gewonnen wird. Der nach dem Abdestillieren des Ligroins verbleibende Rest zeigt keine Neigung zur Krystallisation; er stellt das Semicarbazon des Butyltertiärheptylketons dar, aus dem sich bisher kein festes Semicarbazon gewinnen ließ. Im ganzen wurden 14,4 g krystallisiertes Semicarbazon erhalten, entsprechend 11 g Pinakolin. Bei der relativen Schwerlöslichkeit des 1,1,1-Methyl-dibutylaceton-semicarbazons in Ligroin und der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der es sich bildet, darf man wohl annehmen, daß das 1,1,1-Methyldibutylaceton aus dem Pinakolingemisch nahezu quantitativ abgeschieden ist. Daraus berechnet sich das Mengenverhältnis der beiden isomeren Pinakoline, des Butyl-tertiärheptyl-ketons zum 1,1,1-Methyldibutylaceton wie etwa 7:4.

Verbrennung des 1,1,1-Methyl-dibutylaceton-semicarbazons:

0,1303 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei $16,4^{\circ}$ und 759,5 mm Druck.		
Ber. für $C_{18}H_{27}ON_3$		Gef.
N	17,45	17,64

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit wäßriger Oxalsäure abgeschiedene 1,1,1-Methyldi-n-butylaceton bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von eigentümlich süßlichem, weniger campherartigem Geruch. Siedep. $107,5$ — $108,5^{\circ}$ unter 14 mm Druck.

$$d_{20}^4 = 0,8380; n_D^{20} = 1,43667.$$

0,1237 g gaben 0,3541 CO_2 und 0,1474 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{24}O$	Gef.
C	78,18	78,07
H	13,13	13,33
MR _D	57,63	57,55

Die Konstitution des 1,1,1-Methyldibutylacetons wird bewiesen durch seine glatte Oxydation zur *Methyldibutyl-essigsäure* mit Hilfe von Salpetersäure:

5 g Pinakolin wurden mit 100 ccm siedender 60prozentiger Salpetersäure unter kräftigem Turbinieren am Rückflußkühler erhitzt, bis der Pinakolingeruch verschwunden ist. Die durch Wasserdampfdestillation gereinigte Methyldibutyl-essigsäure bildet ein dickflüssiges Öl von fettsäureartigem Geruch. Siedep. 158—159° unter 18 mm Druck. Erhalten 3,0 g.

I. 0,1700 g gaben 0,4440 CO₂ und 0,1851 H₂O.

II. 0,2420 g verbrauchten 13,2 ccm n_{10} -KOH.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O_2$	Gef.	
		I	II
C	70,90	71,23	—
H	11,91	12,18	—
Äquiv.	186,2	—	183,3

n-Butyl-tertiärheptyl-eton (5,5-Dimethyl-6-ketodekan),

Das bei der Semicarbazonbildung unangegriffen gebliebene Pinakolin, das das *n*-Butyl-tertiärheptyl-eton darstellen muß, wird durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es siedet bei 105,5—106,5° unter 15 mm Druck, also etwa 3° niedriger als das isomere 1,1,1-Methyldibutyl-aceton. Da das aus dem eben erwähnten, nicht krystallisierenden Semicarbazon durch Zusetzen mit wäßriger Oxalsäure erhaltene Pinakolin den gleichen Siedepunkt und die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzt, wurden beide Anteile vereinigt. Im ganzen wurden

16,6 g reines Butyl-tertiärheptyl-keton als farbloses, leicht bewegliches Öl erhalten. Auch dieses Pinakolin besitzt einen mehr süßlichen, weniger campherartigen Geruch, der also wohl auf die Anwesenheit der Butylgruppe zurückzuführen ist.

$$d_4^{20} = 0,8323; n_D^{20} = 1,43420.$$

0,1469 g gaben 0,4220 CO₂ und 0,1747 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₄ O	Gef.
C	78,18	78,35
H	13,13	13,31
MR _D	57,63	57,65

Die Oxydation des Butyl-tertiärheptyl-ketons zur *Dimethyl-n-butyllessigsäure* mittels Salpetersäure

verläuft nicht besonders glatt. Es entstehen nebenher reichliche Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen, auch scheinen höher siedende Säuren aufzutreten, was auf einen unvollständigen Abbau hindeutet. Durch wiederholte Vakuumdestillation erhält man die *Dimethyl-n-butyllessigsäure* als verhältnismäßig dünnflüssiges Öl vom Siedepunkt 120–122° unter 15 mm Druck.

I. 0,1396 g gaben 0,3421 CO₂ und 0,1414 H₂O.

II. 0,2139 g verbrauchten 14,79 $\frac{n}{10}$ -KOH.

	Ber. für C ₈ H ₁₆ O ₂	Gef.	
		I	II
C	66,61	66,83	—
H	11,19	11,33	—
Äquiv.	144,1	—	144,6

3. Über das Tetraäthylglykol und dessen Verhalten bei der Wasserabspaltung.

Die folgenden Untersuchungen über das Verhalten des Tetraäthylglykols bei der Wasserabspaltung wurden veranlaßt durch zwei Mitteilungen von Kohn¹⁾ und Samec²⁾, nach denen bei dieser Reaktion kein wahres

¹⁾ Wiener Monatsh. 26, 112 (1905).

²⁾ Wiener Monatsh. 28, 748 (1907).

Pinakolin $(C_2H_5)_3C.CO.C_2H_5$, sondern ein mit diesem isomeres Alkylenoxyd von nicht genau festgestellter Struktur entstehen soll. War diese Angabe richtig, so lag die Möglichkeit vor, daß die Pinakoline, wenigstens in einzelnen Fällen, durch sekundäre Umlagerung der zunächst sich bildenden Äthylenoxyde entstanden sein konnten. Damit wäre aber die in der Einleitung gegebene Voraussetzung für die vorliegende Untersuchung und ihre sämtlichen Schlußfolgerungen hinfällig gewesen.

Die Gründe, die die genannten Autoren veranlaßten, die Ketonnatur des erhaltenen Pinakolins zu bezweifeln, waren die Unfähigkeit desselben zur Oximbildung und sein indifferentes Verhalten gegenüber Zinkäthyl. Beide Gründe sind nicht stichhaltig. Die Indifferenz mancher Ketone gegenüber den bekannten Ketonreagenzien, Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin usw., die auf sterische Gründe zurückgeführt werden muß, ist bekannt, sie bietet im Hinblick auf die Häufung der Äthylgruppen im vorliegenden Pinakolin nichts Auffallendes. Das weiter unten beschriebene 1,1-Äthylpropionylcyclohexan, dessen Struktur dem vorliegenden Pinakolin in gewissem Sinne ähnelt, zeigt die gleiche Unfähigkeit zur Oxim- und Semicarbazonbildung. Auch das indifferente Verhalten gegenüber Zinkäthyl kann nicht mehr gegen die Formel eines Pinakolins angeführt werden, da, wie weiter unten gezeigt wird, das ähnlich gebaute 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexan $(C_2H_5)_2C(OH).CO.C_2H_5$ ebenfalls nicht mit Äthylmagnesiumbromid reagiert. Die von Kohn und Samec gewonnenen, recht komplizierten Ergebnisse der Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich, wie schon von Samec anerkannt worden ist¹⁾, sehr wohl mit der Formel des Pinakolins vereinigen. Zudem war das von Kohn und Samec untersuchte Pinakolin zweifellos stark mit ungesättigten Substanzen (Kohlenwasserstoff oder Olefinalkohol) verunreinigt, da es schon in der Kälte

---

¹⁾ A. a. O. S. 763.

lebhaft von Kaliumpermanganat angegriffen wurde, während reines Pinakolin gegen Permanganat in der Kälte völlig beständig ist.

Durch unsere Untersuchung wurde denn auch einwandfrei bewiesen, daß sich das Tetraäthylglykol vollkommen dem Verhalten der übrigen Pinakone anschließt, indem es bei der Wasserabspaltung unter Wanderung einer Äthylgruppe in ein wahres Pinakolin, das *Äthyl-tertiärheptyl-keton* übergeht:

Beweisend für die Konstitution des Pinakolins ist die glatte Bildung der *Triäthylelessigsäure* bei der Oxydation mit Salpetersäure:

Es fügt sich demnach auch das Tetraäthylglykol der allgemeinen Regel, daß rein aliphatische α -Glykole bei der Wasserabspaltung keine Alkylenoxyde liefern.

Auf Grund dieses Ergebnisses darf man wohl annehmen, daß auch die von Zumpfe¹⁾ bzw. Goldberger und Tandler²⁾ untersuchten Pinakone, das Tetrapropylglykol und das sym-Diäthyldipropylglykol entgegen den Angaben dieser Autoren bei der Wasserabspaltung in wahre, zur Gruppe der Ketone gehörige Pinakoline übergehen. Auf eine Nachprüfung dieser Arbeiten haben wir verzichtet.

Tetraäthylglykol,

Wir versuchten zunächst das Tetraäthylglykol analog dem gewöhnlichen Pinakon³⁾ durch Umsetzung von Oxal-

¹⁾ Wiener Monatsh. **25**, 124 (1904).

²⁾ Wiener Monatsh. **26**, 1473 (1905).

³⁾ Valeur, Compt. rend. **132**, 834 (1901).

säureäthylester mit Äthylmagnesiumbromid darzustellen. Die Ausbeute an Glykol war jedoch äußerst gering, weil die Reaktion zum größten Teil bei der Bildung eines Oxyketons, des 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexans¹⁾ stehen bleibt²⁾:

Zum gleichen Ergebnis führte die Umsetzung des Di-äthylglykolsäureesters mit Äthylmagnesiumbromid. Auch hier wurde fast ausschließlich das 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexan erhalten. Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, daß dieses Oxyketon weder in ätherischer noch in Benzol- oder Anisollösung in nennenswertem Maße mit Äthylmagnesiumbromid reagiert.

Wir haben dann schließlich das Tetraäthylglykol mit recht befriedigender Ausbeute durch Reduktion von Di-äthylketon mit Magnesiumamalgam dargestellt.³⁾ In Übereinstimmung mit den Literaturangaben fanden wir den Schmelzpunkt bei 28°, den Siedepunkt bei 110—112° unter 10 mm Druck.

¹⁾ Das 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexan ist bereits von Blaise und Mailhe [Ann. chim. phys. [8] 15, 556, 565 (1908)] auf ähnlichem Wege, durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Semi-orthooxalester dargestellt. In Übereinstimmung mit diesen Autoren fanden wir den Siedepunkt bei 71—74° unter 15 mm Druck.

²⁾ Vgl. Kalischew, Zentralbl. 1914, II, 1261. Eine eigenartige Reaktion beschreibt Frumina (Bull. de l'acad. Royale Belg. 1909, 1152), wonach durch Umsetzung von Oxalsäuremethylester mit Äthylmagnesiumjodid *sym*-Dimethyldiäthylglykol entstehen soll. Die Angabe erscheint wenig glaubhaft. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß Frumina in dem angeblichen Glykol ein Gemisch des 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexans mit wenig Tetraäthylglykol unter Händen hatte. Vgl. auch Egorowa, Zentralbl. 1910, I, 1003; 1915, I, 1055; Wenus, ebenda 1915, I, 1055.

³⁾ Vgl. Richard und Langlais, Bull. soc. chim. [4] 7, 456 (1910); D. R. P. 251330, 251331.

Umlagerung des Tetraäthylglykols:

Äthyltertiärheptylketon (3,3-Diäthyl-4-ketohexan),

Die Umlagerung des Tetraäthylglykols wurde, wie bei den vorhergehenden Pinakonen, durch Eintragen des verflüssigten Glykols in eiskalte, konz. Schwefelsäure bewirkt. Das in einer Ausbeute von 37,7 Proz. entstehende *Äthyltertiärheptylketon* bildet ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von angenehm campherartigem Geruch. Siedep. 194 bis 195° (Kohn, 189—190°).

$$d_4^{20} = 0,8501; n_D^{20} = 1,43519.$$

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$		Gef.
	O <	O''	
MR _D	47,82	48,39	47,95
0,1632 g gaben 0,4617 CO ₂ und 0,1930 H ₂ O.			
	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$		Gef.
C	76,85		77,14
H	12,91		13,23

Die Molekularrefraktion stimmt zufälligerweise nahezu auf die Formel eines Alkylenoxyds. Bei der Häufung der Äthylgruppen ist jedoch im vorliegenden Falle mit einer erheblichen Depression der Molekularrefraktion zu rechnen.¹⁾ Man erkennt an diesem Beispiel sehr hübsch, daß, ohne Beachtung der feineren, erst durch die Arbeiten von K. v. Auwers bekannt gewordenen konstitutionellen Einflüsse, die Molekularrefraktion leicht zu falschen Schlüssen hinsichtlich der Konstitution führen kann.

Durch mäßig verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,25) wird das Äthyl-tertiärheptyl-keton sehr glatt zur *Triäthylelessigsäure* oxydiert. Aus 25 g Pinakolin wurden 15,5 g Triäthylelessigsäure erhalten. In guter Übereinstimmung mit den Angaben von Haller²⁾ fanden wir den Schmelzpunkt bei 38°, den Siedepunkt bei 121—122° unter 16 mm Druck.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 46, 498 (1913).

²⁾ Compt. rend. 148, 130 (1909).

$$d_4^{20,3} = 0,9119, n_D^{20,3} = 1,42778.$$

I. 0,1428 g gaben 0,3488 CO₂ und 0,1433 H₂O.

II. 0,1542 g verbrauchten 22,47 ccm $\frac{N}{10}$ -KOH.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₆ O ₂	I	II
C	66,61	66,62	—
H	11,19	11,31	—
Äquiv.	144,1	—	140,7
MR _D	40,68	40,64	—

Charakteristisch für die Triäthylelessigsäure ist das schwerlösliche *Natriumsalz*, das sich aus verdünnter Natronlauge in glänzenden Blättchen abscheidet, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

I. 0,2389 g gaben 0,0810 Na₂SO₄.

II. 0,5785 g verloren 0,1407 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₆ O ₂ Na + 3H ₂ O	I	II
Na	10,47	10,97	—
H ₂ O	24,55	—	24,32

4. Über das 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol und dessen Verhalten bei der Wasserabspaltung.

Aus den von Lieben und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen über die Pinakolinumlagerung symmetrischer Pinakone schien hervorzugehen, daß die Methylgruppe bei diesen Umlagerungen leichter ihren Platz wechselt als ihre Homologen.¹⁾ Aus folgendem Grunde war es für uns von Interesse, die allgemeine Gültigkeit dieser Regel zu prüfen. Wie ich seinerzeit in Gemeinschaft mit R. Splittegarb²⁾ feststellte, entsteht bei der Wasserabspaltung aus dem *Trimethyläthylglykol* ausschließlich das *Methyl-tertiäramyl-ke-ton*. Wie aus folgendem Umlagerungsschema ersichtlich, läßt die Reaktion eine zweifache Auslegung zu:

¹⁾ Wiener Monatsb. 26, 35 (1905).

²⁾ Diese Annalen 396, 256 (1913).

Da nach den im theoretischen Teil gemachten Ausführungen die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe größer ist als diejenige der Äthylgruppe, sollte man erwarten, daß das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe lockerer gebunden sei, die Reaktion also im wesentlichen nach dem Schema I verlaufe. Dies hat zur Voraussetzung, daß in diesem Falle, entgegen der Liebenschenschen Regel, die Äthylgruppe leichter wandert als die Methylgruppe. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage haben wir das Verhalten des *1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols* bei der Pinakolinumlagerung untersucht. Die Art der Wasserabspaltung konnte in diesem Falle nicht zweifelhaft sein. Das Hydroxyl der Diphenylcarbinolgruppe ist sicherlich das labilere und wird daher im Verlauf der Reaktion als solches abgespalten. Es mußte sich daher leicht entscheiden lassen, ob in diesem Falle die Methyl- oder die Äthylgruppe ihren Platz wechselt. Je nachdem war das Auftreten des *1,1,1-Diphenyläthylacetons* (I) oder des *1,1-Diphenyldiäthylketons* (II) zu erwarten:

Wie die Untersuchung ergab, entsteht ausschließlich unter Wanderung der Äthylgruppe das *1,1,1-Diphenyläthylaceton*. Man ist danach berechtigt, auch bei der Umlagerung des *Trimethyläthylglykols* die Wanderung

einer Äthylgruppe anzunehmen, so daß also die Umlagerung nach dem obigen Schema I verläuft. Es fügt sich somit auch dieses Glykol der festgestellten Gesetzmäßigkeit ein, wonach die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe größer ist als die der Äthylgruppe.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auf Grund des obigen Ergebnisses von einer allgemein gültigen Regel über die Wanderungsleichtigkeit der Radikale¹⁾ nicht mehr die Rede sein kann. Eine Gegenüberstellung der beiden Reaktionen:

beweist, daß bald die Methyl- bald die Äthylgruppe leichter ihren Platz wechselt. Welche Gründe für den einen oder andern Verlauf der Reaktion maßgebend sind, ist nicht bekannt. Wahrscheinlich dürfte die verschiedene Stabilität der beiden theoretisch möglichen Pinakoline einen bestimmenden Einfluß ausüben.

1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol,

Das Glykol wurde durch Umsetzung von Methyl-äthylglykolsäureester mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt:

Aus 157 g Brombenzol, 24 g Magnesium und 33 g

¹⁾ Vgl. hierzu die Untersuchungen von Montagne, Rec. trav. chim. 26, 253, 273 (1907); 29, 150 (1910); Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 35, 477, 505 (1887).

²⁾ Lawrinowitsch, diese Annalen 185, 124 (1877); Herschmann, Wiener Monatsh. 14, 233 (1893); Braun und Kittel, ebenda 27, 803 (1906).

Methyläthylglykolsäure-methylester (Siedep. 151,6—152°) wurden 45 g Glykol vom Siedep. 202° unter 12 mm Druck gewonnen. Dasselbe stellt ein farbloses, äußerst zähflüssiges Öl dar, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

0,1533 g	gaben 0,4481 CO ₂ und 0,1087 H ₂ O.	
	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	79,64	79,72
H	7,87	7,93

Umlagerung des 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols:
1,1,1-Diphenyläthylaceton,

Das durch Eintragen des 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols in eiskalte Schwefelsäure in einer Ausbeute von 70 Proz. gewonnene Pinakolin bildet ein ziemlich dünnflüssiges Öl vom Siedep. 179° unter 11 mm Druck. Beim Abkühlen erstarrt es leicht; durch Krystallisation aus wenig niedrig siedendem Petroläther erhält man derbe Blättchen vom Schmelzp. 27°.

0,1274 g	gaben 0,4019 CO ₂ und 0,0870 H ₂ O.	
	Ber. für C ₁₇ H ₁₈ O	Gef.
C	85,66	85,70
H	7,62	7,61

Das beim Kochen mit einer wäbrig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat sich leicht bildende *Semicarbazon* krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 199—200°

0,1043 g	gaben 12,85 ccm Stickgas bei 17,5° u. 754 mm Druck.	
	Ber. für C ₁₈ H ₂₁ ON ₃	Gef.
N	14,27	14,39

Für das Pinakolin stehen die folgenden beiden Formeln zur Auswahl:

Es war leicht die Richtigkeit der ersten Formel

durch Abbau des Pinakolins zur α, α -Diphenylbuttersäure mittels Natriumhypobromit zu beweisen:

10 g Pinakolin werden mit einer aus 80 g Brom, 50 g Ätznatron und 500 ccm Wasser hergestellten Natriumhypobromitlösung 1 Stunde unter kräftigem Turbinieren zum Sieden erhitzt. Es findet reichliche Bromoformabscheidung statt. Nach Entfernung aller nicht sauren Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther wird die gebildete Säure mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumbisulfit ausgefällt. Die Säure erstarrt sofort krystallinisch und wird durch Krystallisation aus Alkohol in farnkrautartig verwachsenen Blättchen vom Schmelzp. 172—173,5° erhalten (3,5 g). Für die α, α -Diphenylbuttersäure wird der Schmelzp. 173—174° angegeben.¹⁾

0,1105 g verbrauchten 9,2 ccm $\frac{1}{20}$ -KOH.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$	Gef.
Äquiv. 240,1	240,2

Einen weiteren Beweis für die Konstitution des Pinakolins bildet sein Verhalten beim Erhitzen mit Natronkalk. Hierbei wird es glatt in *Essigsäure* und 1,1-Diphenylpropan gespalten:

19 g Pinakolin werden mit der dreifachen Menge feingepulverten Natronkalks $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° erhitzt. Das entstandene 1,1-Diphenylpropan (15 g) wird im Vakuum abdestilliert. Es siedet bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 274—280°. Für das

¹⁾ Klingemann, diese Annalen 275, 86 (1893).

1,1-Diphenylpropan wird der Siedep. 278,5—280° angegeben.¹⁾

Zum Nachweis der entstandenen Essigsäure wird der Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und die flüchtigen Säuren abdestilliert. Das Destillat wird nach der Neutralisation mit Ammoniak eingedampft und mit konz. Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silbersalz bildet nach der Krystallisation aus heißem Wasser glänzende Nadeln. Die Analyse beweist das Vorliegen von reinem Silberacetat.

0,3879 g gaben 0,2187 Ag.

	Ber. für C ₉ H ₉ O ₄ Ag	Gef.
Ag	64,65	64,72

II. Cyclische Pinakone.

(Mitbearbeitet von F. Kremers.)

1. as-Di-n-propyltetramethylenglykol,

Bei der Darstellung des as-Dipropyltetramethylenglykols aus 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester und n-Propylmagnesiumbromid tritt die gleiche Nebenreaktion auf, die wir bei der Darstellung des as-Dimethyldipropyl- und as-Dimethyldibutyl-glykols beobachteten. Unter Abspaltung von Propylen bildet sich neben dem erwarteten as-Dipropyltetramethylenglykol in sehr erheblicher Menge (etwa 60 Proz. der gesamten Menge) das *Monopropyltetramethylenglykol*

Aus 144 g 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester, 492 g n-Propylbromid und 96 g Magnesium erhielten wir

¹⁾ Konowalow u. Dobrowolsky, Zentralbl. 1905, II, 826. Für ein aus Diphenyläthylcarbinol durch Wasserabspaltung und Reduktion gewonnenes 1,1-Diphenylpropan fanden wir den Siedep. 140 bis 142° unter 11 mm Druck.

160 g des Glykolgemisches, das wenig konstant zwischen 137 und 149° unter 16 mm als farbloses, dickflüssiges Öl übergeht. Die Analyse der bei 137—138,5° übergehenden Fraktion (I) ergab, daß dieselbe aus einem Gemisch annähernd gleicher Teile Mono- und Dipropyltetramethylenglykols besteht, während die höchstsiedende Fraktion (II) einen auf reines Dipropyltetramethylenglykol stimmenden Wert lieferte.

I. 0,1471 g gaben 0,3782 CO₂ und 0,1508 H₂O.

II. 0,1665 g „ 0,4380 CO₂ „ 0,1759 H₂O.

	Ber. für		Gef.	
	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	C ₉ H ₁₈ O ₂	I	II
C	71,93	68,29	70,12	71,75
H	12,08	11,47	11,47	11,82

Da keines der beiden Glykole zum Krystallisieren zu bringen war, und eine Trennung durch Destillation sich wegen der geringen Siedepunktsdifferenz nicht glatt durchführen ließ, wurde das Glykolgemisch ohne weitere Reinigung der Wasserabspaltung unterworfen, da sich zeigte, daß eine Trennung der Pinakoline von dem aus dem Monopropyltetramethylenglykol entstehenden Butyrylcyclopentan keine Schwierigkeiten bereitete.

Umlagerung des as-Di-n-propyltetramethylenglykols.

Das aus dem Glykol durch Erhitzen mit wäßriger Oxalsäure oder durch Eintragen in konz. Schwefelsäure in einer Ausbeute von etwa 50 Proz. entstehende Pinakolingemisch läßt sich durch sorgfältiges Fraktionieren in einen bei 195—200° siedenden Anteil (3 Tle.) und einen bei 230—240° siedenden Anteil (2 Tle.) zerlegen.

Die bei 195—200° siedende Fraktion besteht aus dem

das aus dem Monopropyltetramethylenglykol durch Wasserabspaltung hervorgegangen ist:

Das reine Butyrylcyclopentan geht bei gewöhnlichem Druck bei 198° als farbloses, gleichzeitig pfefferminz-artig und nach höheren aliphatischen Ketonen riechendes Öl über.

0,1580 g gaben 0,4464 CO₂ und 0,1711 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O	Gef.
C	77,08	77,05
H	11,51	12,11

Das *Oxim* bildet ein bei 135—138° unter 21 mm Druck siedendes, farbloses Öl. Das *Semicarbazon* bildet sich leicht und krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmelzp. 110—111°.

0,0986 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ ON ₃	Gef.
N	21,35	21,45

Die bei 230—240° übergehende Fraktion des aus dem as-Dipropyltetramethylenglykol erhaltenen Keton-gemisches besteht, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben, aus den beiden theoretisch möglichen Pinakolinen, dem 2,2-Dipropylcyclohexanon (I) und dem 1,1-Propylbutyrylcyclopentan (II):

Die Trennung derselben gelingt leicht auf Grund der außerordentlich verschiedenen Löslichkeit ihrer Semicarbazone. Versetzt man das Pinakolingenisch in der üblichen Weise mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Semicarbazon des 2,2-Dipropylcyclohexanons quantitativ ab. Nach mehrtätigem Stehen wird abgesogen und das Filtrat zur Entfernung geringer Mengen unangegriffenen Pinakolins mit Wasserdampf destilliert. Hierbei bleibt das Semicarbazon des 1,1-Propylbutyrylcyclopentans zunächst als dickflüssiges Öl zurück, das durch Verreiben mit verdünntem Alkohol krystallinisch wird. Auf 25 g des schwer löslichen Semi-

carbazons des 2,2-Dipropylcyclohexanons erhielten wir 14 g des leicht löslichen 1,1-Propylbutyryl-cyclopentan-semicarbazons. Die Menge des letzteren dürfte in Wahrheit etwas größer sein, da bei der relativ langsam verlaufenden Semicarbazonbildung des Propylbutyrylcyclopentans ein kleiner Teil desselben unangegriffen bleibt.

Das schwer lösliche *Semicarbazon des 2,2-Dipropylcyclohexanons* ist unlöslich in Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bei der Krystallisation aus Alkohol zeigt es eine ganz auffallende Erscheinung. Es scheidet sich zunächst in Form feiner, rosettenartig gruppierter Nadeln ab, die die Flüssigkeit vollständig erfüllen. Nach einiger Zeit wird die Masse dünnflüssiger und die feinen Nadeln verwandeln sich in große, durchsichtige, prismatische Krystalle von anscheinend monoklinem Habitus. Bei nochmaliger Krystallisation dieser monoklinen Krystalle wiederholen sich die Erscheinungen in gleicher Weise. Beide Krystallformen zeigen den gleichen Schmelzp. 182° , so daß wohl keine Stereoisomerie, sondern nur ein auffallender Fall von Dimorphismus vorliegt.¹⁾

0,1470 g gaben 21,3 ccm Stickgas bei 14° und 763 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{22}ON_3$

Gef.

N

17,60

17,30

Das leicht lösliche *Semicarbazon des 1,1-Propylbutyrylcyclopentans* konnte bisher nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden, da es stets durch geringe Mengen des Butyrylcyclopentan-semicarbazons verunreinigt ist, die sich wegen ihrer ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nur schwer voneinander trennen lassen. Aus Ligroin erhält man es in durchsichtigen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 116° .

0,1174 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{22}ON_3$

Gef.

N

17,60

17,90

¹⁾ Ein völlig analoger Fall von Dimorphismus wurde von Wallach beim Semicarbazon des Carvotanacetons beobachtet [diese Annalen 336, 36 (1904)].

2,2-Dipropylcyclohexanon,

Das aus dem schwer löslichen Semicarbazon vom Schmelzp. 182° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene 2,2-Dipropylcyclohexanon bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von intensivem, pfefferminzähnlichem Geruch. Siedep. 119 bis 120 unter 17 mm Druck.

$$d_4^{20} = 0,9062; n_D^{20} = 1,46172.$$

0,1593 g gaben 0,4639 CO₂ und 0,1781 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₂ O	Gef.
C	79,05	79,42
H	12,17	12,52
MR _D	55,42	55,25

Beachtenswert ist die recht beträchtliche Depression der Molekularrefraktion.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde das 2,2-Dipropylcyclohexanon mit Salpetersäure oxydiert, in der Erwartung, hierbei die α,α -Dipropyladipinsäure zu erhalten:

Die Oxydation verläuft jedoch, wie ich dies bereits beim 2,2-Diäthylcyclohexanon beobachtet hatte, wenig glatt, da nebenher reichliche Mengen von Nitroverbindungen entstehen. Unter diesen Umständen gelang es nicht, die α,α -Dipropyladipinsäure in reiner, krystallisierter Form zu erhalten. Immerhin gab die Analyse des Silbersalzes ziemlich gut auf dipropyladipinsaures Silber stimmende Werte:

0,3067 g gaben 0,1454 Ag.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₄ Ag ₂	Gef.
Ag	48,62	47,41

Um das Vorliegen der α,α -Dipropyladipinsäure mit Sicherheit zu beweisen, verfahren wir auf die gleiche Weise, wie seinerzeit¹⁾ bei der Oxydation des 2,2-Dimethylcycloheptanons, indem wir den über das Silbersalz leicht erhältlichen *Dimethylester* (Siedep.₁₈ 150—160°) durch Einwirkung von metallischem Natrium in den *Dipropylcyclopentanoncarbonsäureester* und weiterhin in das leicht charakterisierbare 2,2-Dipropylcyclopentanon überführten:²⁾

Das auf diesem Wege erhaltene 2,2-Dipropylcyclopentanon bildet ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von dem für die Pinakoline charakteristischen campher- und pfefferminzartigen Geruch. Das sich leicht bildende *Semicarbazon* bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 211°.

0,1012 g gaben 16,05 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ON}_3$	Gef.
N	18,70	18,81

1,1-Propylbutyrylcyclopentan,

Das aus dem leicht löslichen Semicarbazon vom Schmelzp. 116° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene 1,1-Propylbutyrylcyclopentan bildet ein farbloses, leicht flüchtiges, pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedep. 115—117° unter 18 mm Druck.

¹⁾ Diese Annalen 396, 236 (1913).

²⁾ Vgl. Dieckmann, diese Annalen 317, 27 (1901).

$$d_4^{20} = 0,8952; n_D^{20} = 1,45544.$$

0,1592 g gaben 0,4583 CO₂ und 0,1767 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ O	Gef.
C	79,05	78,52
H	12,17	12,42
MR ₁₁	55,42	55,26

Seine Konstitution wird durch die glatt erfolgende Oxydation zur 1,1-Propylcyclopentancarbonsäure bewiesen:

Aus 6 g 1,1-Propylbutyrylcyclopentan wurden 2,5 g 1,1-Propylcyclopentancarbonsäure als farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedep. 142° unter 18 mm Druck erhalten. Beim Abkühlen erstarrt die Säure zu farblosen Nadeln, die bei + 7° schmelzen.

I. 0,1533 g gaben 0,3885 CO₂ und 0,1441 H₂O.

II. 0,2010 g verbrauchten 12,82 cem $\frac{n}{10}$ -NaOH.

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₂	I	II
C	69,17	69,12	—
H	10,33	10,52	—
Äquiv.	156,1	—	156,7

2. *as*-Diäthylpentamethylenglykol,

Auch bei der Darstellung dieses Glykols bildet sich als Nebenprodukt unter Äthylenabspaltung das *Monoäthylpentamethylenglykol*

Wir erhielten aus 158 g 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester (Siedep.₁₆ 96°), 436 g Bromäthyl und 96 g Magnesium 144 g eines farblosen, dickflüssigen Öles vom Siedep. 136—143° unter 16 mm Druck. Dasselbe scheidet bei längerem Stehen Krystalle ab, die abgesogen und aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 61—63° bilden. Die Ver-

bindung stellt das oben erwähnte *Monoäthylpentamethylenglykol* dar.

0,1566 g gaben 0,3918 CO₂ und 0,1655 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	68,29	68,24
H	11,47	11,83

Das von dem krystallinischen *Monoäthylpentamethylenglykol* abgetrennte Öl besteht, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht, aus einem Gemisch von *Mono-* und *as-Diäthylpentamethylenglykol*, die sich nicht weiter trennen lassen.

0,1981 g gaben 0,5051 CO₂ und 0,2127 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ O ₂	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Gef.
C	68,29	70,90	69,54
H	11,47	11,91	12,01

Umlagerung des as-Diäthylpentamethylenglykols.

Die Ausbeute an Pinakolin, das in der bereits mehrfach beschriebenen Weise gewonnen wurde, war in vorliegendem Falle auffallend gering. Aus 170 g Glykol erhielten wir nur 33 g des Ketongemisches, das unter 20 mm Druck zwischen 90 und 112° als farbloses, angenehm riechendes Öl überdestillierte.

Die Trennung dieses Ketongemisches gelang sehr leicht auf Grund der Beobachtung, daß nur das eine der Ketone zur Oximbildung befähigt ist. Es wurde daher, um eine möglichst vollständige Oximierung zu erzielen, das Pinakolin mit einer wäßrig alkoholischen Lösung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Ätznatron im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 160° erhitzt. Das nach dem Verdünnen mit Wasser sich abscheidende Gemisch von Oxim und unangegriffenem Keton wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht zunächst das nicht in Reaktion getretene Keton und darauf zwischen 130 und 142° bei 23 mm Druck das gebildete Oxim als farbloses, dickflüssiges Öl über. Dasselbe erstarrt sofort in der Vorlage und wird

durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen, quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 70—72° erhalten.

0,3672 g gaben 28,7 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₇ ON	Gef.
N	9,04	9,11

Aus der Analyse ergibt sich, daß das Oxim des aus dem obenerwähnten Monoäthylpentamethylenglykol durch Wasserabspaltung entstandenen *Propionylcyclohexanons* vorliegt:

Das aus dem Oxim durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene *Propionylcyclohexan* (*Hexahydropropiophenon*) bildet ein farbloses, nach Amylacetat riechendes Öl vom Siedep. 196° unter Atmosphärendruck und 88—89° unter 19 mm Druck.

$d_4^{20} = 0,9105$; $n_D^{20} = 1,45304$.

0,1620 g gaben 0,4571 CO₂ und 0,1749 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O	Gef.
C	77,08	77,01
H	11,51	12,08
MR _D	41,57	41,60

Das in üblicher Weise dargestellte *Semicarbazon* bildet aus Alkohol farblose, schimmernde Blättchen vom Schmelzp. 150—152°.

Das Propionylcyclohexan ist bereits auf anderem Wege von W. Scharvin¹⁾ und Hell und Schaal²⁾ dargestellt worden. Die von diesen Forschern mitgeteilten Daten stimmen mit den von uns beobachteten gut überein.

1,1-Äthylpropionylcyclohexan,

Das bei der Behandlung mit Hydroxylamin nicht in Reaktion getretene Keton wird zur Entfernung von

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2864 (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2232 (1909).

noch beigemengtem Oxim mit kalter, 12prozentiger Salzsäure geschüttelt, in der sich das Oxim leicht auflöst. Das auf diese Weise gereinigte und getrocknete Pinakolin destilliert unter 21 mm Druck konstant bei 109—111°. Es bildet ein farbloses, pfefferminzartig riechendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl.

$$d_4^{20} = 0,9178; n_D^{20} = 1,46292.$$

0,1490 g gaben 0,4286 CO₂ und 0,1652 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₀ O	Gef.
C	78,50	78,44
H	11,91	12,40
MR _D	50,81	50,46

Für das Pinakolin steht die Formel eines 1,1-Äthylpropionylcyclohexans (I) und eines 2,2-Diäthylcycloheptanons (II) zur Auswahl.

Es gelang leicht, die erste Formel als die richtige zu erweisen durch die außerordentlich glatt verlaufende Oxydation zur 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure

Aus 14 g Pinakolin erhielten wir 10 g 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure als farbloses, rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Öl. Schmelzpt. 39 bis 40°, Siedep. 140° unter 15 mm Druck.

I. 0,1520 g gaben 0,3858 CO₂ und 0,1391 H₂O.

II. 0,1283 g verbrauchten 18,80 %₁₀-NaOH.

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₂	Gef.	
		I	II
C	69,17	69,22	—
H	10,33	10,24	—
Äquiv.	156,1	—	158,2

Die nach Abtrennung der 1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure erhaltene Oxydationsflüssigkeit wurde sorgfältig auf etwaige Anwesenheit von α,α-Diäthylpimelsäure untersucht, die sich bei der Oxydation von etwa

neben dem 1,1-Äthylpropionylcyclohexan vorhandenem 2,2-Diäthylcycloheptanon hätte bilden müssen. Es wurde jedoch keinerlei Andeutung für das Vorliegen dieser Säure beobachtet. Man muß danach annehmen, daß bei der Wasserabspaltung aus dem *as*-Diäthylpentamethylenglykol ausschließlich das 1,1-Äthylpropionylcyclohexan entsteht. Hierfür spricht, abgesehen von dem einheitlichen Siedepunkt des Pinakolins und der außerordentlich hohen Ausbeute (etwa 80 Proz.) an 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure, ferner der Umstand, daß das Pinakolin weder ein Oxim noch ein Semicarbazon liefert, während nach den allgemeinen Erfahrungen die cyclischen Ketone (vgl. z. B. das 2,2-Dipropylcyclohexanon und 2,2-Dimethylcycloheptanon) sehr leicht Semicarbazone bilden. Für das 1,1-Äthylpropionylcyclohexan ist die Unfähigkeit zur Oxim- und Semicarbazonbildung schon eher verständlich, da schon das oben beschriebene Propionylcyclohexan nur relativ schwer ein Semicarbazon liefert. Bemerkenswert ist allerdings, daß das seinerzeit von mir in Gemeinschaft mit H. Probst¹⁾ dargestellte 1,1-Äthylpropionylcyclopentan ebenso wie das weiter oben beschriebene 1,1-Propylbutyrylcyclopentan Semicarbazone bilden. Beim Übergang des Cyclopentanringes in den Cyclohexanring geht also diesen Verbindungen die Fähigkeit zur Bildung von Ketonkondensationsprodukten verloren, gewiß ein recht merkwürdiger Fall einer sogenannten sterischen Behinderung.

*3. Ergänzende Bemerkungen über das *as*-Diphenylpentamethylenglykol.²⁾*

Charakteristisch für das *as*-Diphenylpentamethylenglykol ist sein glatter Zerfall in Cyclohexanon und Benzhydrol:

---

¹⁾ Diese Annalen **396**, 230 (1913).

²⁾ Diese Annalen **396**, 239 (1913).

Dieser Zerfall findet sowohl beim Sieden des Glykols unter gewöhnlichem Druck, als auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit Ätzkali statt.¹⁾ Eine analoge Spaltung scheinen sämtliche aromatischen und fettaromatischen Pinakone zu erleiden. So zerfällt Benzpinakon²⁾ in Benzhydrol und Benzophenon, sym-Diphenylditolylglykol³⁾ in Phenyltolylcarbinol und Phenyltolylketon, as-Diphenyldiphenylenglykol⁴⁾ in Fluorenol und Benzophenon, as-Dimethyldiphenylglykol⁵⁾ in Aceton und Benzhydrol. Dieser leichte Zerfall des Moleküls scheint auf eine auffallend geringe Festigkeit der Bindung zwischen den beiden Carbinolkohlenstoffatomen in den Pinakonen hinzudeuten.

Über das Verhalten des as-Diphenylpentamethylen-glykols bei der Wasserabspaltung ist bereits berichtet. Es entsteht hierbei unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes ein sogen. α -Pinakolin, das *as-Diphenylpentamethylenoxyd*. Versuche, dasselbe in ein wahres β -Pinakolin überzuführen, scheiterten damals an der auffallenden Beständigkeit dieses Äthylenoxyds. Wie wir bereits in einer Anmerkung der früheren Arbeit erwähnten⁶⁾, ist es uns inzwischen gelungen, das Äthylenoxyd durch Destillation über Chlorzink in glatter Weise in das isomere *1,1-Phenylbenzoylcyclohexan* umzulagern:

¹⁾ Beim Schmelzen des Glykols mit Ätzkali entsteht nebenher eine hochschmelzende Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$, die wahrscheinlich durch Kondensation von Cyclohexanon mit Benzhydrol unter Wasseraustritt entstanden ist. Sie krystallisiert aus Perchloräthylen in flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 254 bis 256°.

²⁾ Thörner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1472 (1877).

³⁾ Thörner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1476 (1877).

⁴⁾ Meerwein, diese Annalen 396, 246 (1913).

⁵⁾ Erdmann, Diss. Rostock 1910 S. 14.

⁶⁾ Diese Annalen 396, 204 (1913).

10 g *as*-Diphenylpentamethylenoxyd werden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage mit etwas pulverisiertem Chlorzink destilliert. Zwischen 340 und 350° geht ein gelbbraunes Öl über, das beim Reiben mit einem Glasstab rasch krystallinisch wird. Ausbeute 7,5 g. Aus Alkohol oder Petroläther erhält man das 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan in Prismen vom Schmelzp. 73—74°.

0,1447 g gaben 0,4549 CO₂ und 0,1022 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₀ O	Gef.
C	86,31	85,74
H	7,63	7,90

Die Konstitution des 1,1-Phenylbenzoylcyclohexans folgt aus seiner glatten Spaltung in *Phenylcyclohexan* und *Benzoesäure* beim Schmelzen mit Ätzkali.

9 g 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan werden im Nickeltiegel mit der vierfachen Menge Ätzkali eine halbe Stunde auf 220—240° erhitzt. Aus dem mit einem Korken und Ableitungsrohr versehenen Tiegel destilliert der größte Teil des gebildeten Phenylcyclohexans ab. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und mit Dampf destilliert, wobei der Rest des Phenylcyclohexans gewonnen wird. Das erhaltene Phenylcyclohexan (4 g) geht bei 235—236° als angenehm riechendes, farbloses Öl über, das beim Abkühlen zu farblosen Krystallblättern erstarrt, die bei 7—8° schmelzen. Diese Daten stimmen mit den Angaben von Kursanoff¹⁾ für das Phenylcyclohexan (Siedep. 239°, Schmelzp. 7°) gut überein.

0,1478 g gaben 0,4869 CO₂ und 0,1378 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆	Gef.
C	89,93	89,85
H	10,07	10,43

Aus der alkalischen, durch Dampfdestillation vom Phenylcyclohexan befreiten Lösung wird durch Salzsäure

¹⁾ Diese *Annalen* 318, 312 (1901).

die Benzoesäure gefällt, die durch ihren Schmelzp. 121° identifiziert wurde.

Zusammenfassend sei zum Schluß auf das verschiedene Verhalten der Pinakone der Cyclopentan- und Cyclohexanreihe hingewiesen.

Während das as-Dimethyl- und as-Diphenyltetramethylenglykol bei der Wasserabspaltung ausschließlich, das as-Diäthyl- und Dipropyltetramethylenglykol wenigstens teilweise unter Ringerweiterung in 2,2-Dialkylcyclohexanone übergehen, liefert von den entsprechenden Pinakonen der Cyclohexanreihe nur das as-Dimethylpentamethylenglykol, und auch dieses nur zum kleinen Teil, ein Derivat des Cycloheptans. In allen anderen Fällen bleibt der Cyclohexanring bei der Umlagerung bestehen (vgl. die Tabelle am Schlusse der Abhandlung).

Man könnte geneigt sein, dieses verschiedene Verhalten auf den Widerstand gegen Bildung von Verbindungen mit siebengliedrigem Kohlenstoffring zurückzuführen. Da aber nach den im theoretischen Teil gemachten Ausführungen die Pinakolinumlagerung unsymmetrischer Pinakone zwangsläufig erfolgt und nur von der mehr oder minder großen Beweglichkeit der beiden Hydroxylgruppen im Pinakonmolekül bestimmt wird, ist diese Erklärung unzulässig. Man muß vielmehr aus diesen Beobachtungen den Schluß ziehen, daß die Hydroxylgruppe im Pentamethylenring fester gebunden ist als im Hexamethylenring. Ob es sich hierbei, wie bei den normalen aliphatischen Radikalen, um eine mit der Gliederzahl periodisch wechselnde Affinitätsbeanspruchung handelt, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden Materials nicht entscheiden. Wahrscheinlich spielen aber die Ringspannungsverhältnisse auf die Valenzverteilung und damit auf die Beweglichkeit der mit den Ringkohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radikale die ausschlaggebende Rolle.

Unsymmetrische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte.

A. Acyclische Pinakone.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$	130,6°	0,8229
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	149 bis 151°	0,8246
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	150,5 bis 152°	0,8285
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \quad (55\%)$	188,5 bis 189°	0,8295
	und $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \quad (45\%)$	191,5 bis 192°	0,8351
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \quad (65\%)$	105,5 bis 106,5° (15 mm)	0,8323
	und $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_9 \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \quad (35\%)$	107,5 bis 108,5° (14 mm)	0,8380
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$	176° (16 mm) F. 41°	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$	179° (11 mm) F. 27°	—

B. Pinakone der Pentamethylenreihe.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	172,5°	0,9134
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \quad (90\%)$ und $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \quad (10\%)$	86° (16 mm)	0,9089
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \quad (86\%)$ und $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \quad (64\%)$	115—117° (18 mm)	0,8952
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	119—120° (17 mm)	0,9062
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	F. 99°	—

C. Pinakone der Hexamethylenreihe.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \quad (33\%)$ und $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \quad (66\%)$	190°	0,9205
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	186,5 bis 187°	0,9178
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	109 bis 111° (21 mm)	0,9178

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d ₄ ²⁰
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ gibt bei der Destillation über Chlorzink $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	F. 92 bis 94° F. 73 bis 74°	— —

D. Pinakone der Fluorensreihe.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d ₄ ²⁰
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C(OH)}-\text{C(OH)} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	181° (18 mm) F. 89°	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C(OH)}-\text{C(OH)} \diagdown \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	F. 58°	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C(OH)}-\text{C(OH)} \diagdown \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \end{array}$	F. 197°	—