d-Catechincarbonsäure.

Das Filtrat des l-Strychninsalzes wird im Vakuum auf ungefähr 40 ccm eingeengt, wobei man die erste Krystallmenge verwirft und aus der zweiten Krystallisation die d-Säure, wie oben beschrieben, freimacht. Die Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 273° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0,2824 g, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 4,4 cm-Rohr bei 18° im Natriumlicht 0,52° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{18} = + 76,4^{\circ}.$$

Über unsymmetrische cyclische und acyclische
Pinakone und deren Umlagerungsprodukte;
ein Beitrag
zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung;
von *Hans Meerwein*.

[Zweite Mitteilung.]¹⁾

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 20. Januar 1913.)

Theoretischer Teil.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Unkel gezeigt, daß das *as-Dimethyltetramethylenglykol* oder *1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol*²⁾ bei der Pinakolinumlagerung unter Erweiterung des fünfgliedrigen

¹⁾ Erste Abhandlung siehe diese Annalen 376, 152 (1910).

²⁾ Ich habe mich in folgendem für die erstere Bezeichnungsweise entschieden, weil dadurch eine einheitliche und übersichtliche Nomenklatur für sämtliche Pinakone ermöglicht wird.

Ringes zum sechsgliedrigen in das 2,2-Dimethylcyclohexanon übergeht:

Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat eine Reihe überraschender und bemerkenswerter Tatsachen ergeben, die zugleich einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Pinakolinumlagerung gestatten. Die wichtigsten hierauf bezüglichen Resultate können kurz in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden:

1. Bei der Pinakolinumlagerung treten keine isolierbaren, charakterisierungsfähigen Zwischenprodukte wie Trimethylenderivate oder Äthylenoxyde auf, dieselbe ist vielmehr als eine wahre intramolekulare Atomumlagerung zu betrachten.

2. Das Verhalten der cyclischen Pinakone bei der Pinakolinumlagerung stellt lediglich einen Spezialfall einer allgemeinen, auch bei den acyclischen Pinakonen herrschenden Gesetzmäßigkeit dar.

3. Der Verlauf der Pinakolinumlagerung wird je nach dem Bau der Pinakone von verschiedenen Faktoren bestimmt. Derselbe hängt bei den *symmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus

ausschließlich ab von der verschiedenen Wanderungsleichtigkeit der Radikale R und R₁, bei den *unsymmetrisch* gebauten Pinakonen der Formel

ist er dagegen bedingt durch die verschiedene Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen.

4. Das Studium der Pinakolinumlagerung ermöglicht es nicht nur, den verschiedenen Grad der Haftfestigkeit der Hydroxyle in unsymmetrischen Pinakonen experimen-

tell zu ermitteln, sondern, da derselbe in erster Linie abhängig ist von der verschiedenen Affinitätsbeanspruchung der mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale, so ist damit gleichzeitig eine einfache Methode gegeben, die Radikale in bezug auf ihre Affinitätsbeanspruchung miteinander zu vergleichen.

Der eingehenden Erörterung dieser theoretischen Fragen sei die Besprechung der auf experimentellem Wege aufgefundenen Ergebnisse vorangeschickt.

I. Cyclische Pinakone.

Zunächst wurden die dem *as*-Dimethyltetramethylenglykol analog gebauten Pinakone, das *as*-Diäthyl- und *as*-Diphenyltetramethylenglykol in den Kreis der Untersuchung gezogen. Beide lassen sich leicht durch Umsetzung von α -Oxycyclopentancarbonsäureester mit Äthyl- bzw. Phenyl-magnesiumbromid gewinnen:

Das *as*-Diäthyltetramethylenglykol zeigt bei der Pinakolinumlagerung insofern ein vom *as*-Dimethyltetramethylenglykol abweichendes, bemerkenswertes Verhalten, als in diesem Fall nebeneinander die beiden theoretisch möglichen isomeren Pinakoline, das 2,2-Diäthylcyclohexanon und das 1,1-Äthylpropionylcyclopentan entstehen:

Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren ist abhängig von der bei der Umlagerung eingehaltenen Tem-

¹⁾ Der besseren Übersicht halber ist der Beweis für die Konstitution der entstehenden Pinakoline in allen Fällen in den speziellen Teil verlegt worden.

peratur, und zwar in dem Sinne, daß der Gehalt an 2,2-Diäthylcyclohexanon mit der Temperatur steigt, jedoch entsteht das 1,1-Äthylpropionylcyclopentan stets in weit überwiegender Menge.

Während also in diesem Fall die Tendenz zur Umwandlung des Fünferinges in den Sechsring relativ gering ist, liefert das *as*-Diphenyltetramethylenglykol bei der Umlagerung in glatter Weise und in fast theoretischer Ausbeute unter Ringerweiterung das 2,2-Diphenylcyclohexanon:

Andeutungen für das Auftreten eines isomeren Pinakolins konnten in diesem Falle nicht beobachtet werden.

Der außerordentlich glatte Verlauf der Umlagerung ließ eine Übertragung dieser Reaktion auf den sechsgliedrigen Ring, d. h. die Umwandlung des *as*-Diphenylpentamethylenglykols in das 2,2-Diphenylcycloheptanon

nicht unwahrscheinlich erscheinen. Es zeigte sich jedoch, daß, in Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungstheorie, der Bildung eines siebengliedrigen Ringes ein erheblicher Widerstand entgegengesetzt wird. Die Umlagerung führt in diesem Fall unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes zu einem sogenannten α -Pinakolin, dem *as*-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd:

Auffallend ist, im Hinblick auf die bereits bekannten α -Pinakoline, die große Beständigkeit dieses Äthylenoxyds, da es bisher trotz mannigfacher Versuche nicht

gelingen ist, dasselbe in ein wahres β -Pinakolin umzuwandeln.¹⁾

Die Bildung eines Äthylenoxyds aus dem *as*-Diphenylpentamethylenglykol steht in gewissem Gegensatz zu einer bereits vor längerer Zeit von P. J. Tarbouriech²⁾ ausgeführten Untersuchung über den Verlauf der Wasserabspaltung beim *as*-*Dimethylpentamethylenglykol*. Nach Tarbouriech entsteht hierbei unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes und Wanderung einer Methylgruppe das *1,1-Methylacetylcyclohexan*:

Da sich dieses Resultat im Widerspruch mit den von mir in der Cyclopentanreihe ausgeführten Untersuchungen und vor allen Dingen mit einer weiter unten zu besprechenden Gesetzmäßigkeit über den Verlauf der Umlagerung der unsymmetrischen Pinakone befindet, habe ich mich veranlaßt gesehen, das Verhalten des *as*-Dimethylpentamethylenglykols bei der Pinakolinumlagerung nochmals zu untersuchen. In der Tat war es ein leichtes, nachzuweisen, daß das *1,1-Methylacetylcyclohexan* nicht das alleinige Produkt der Umlagerung des *as*-Dimethylpentamethylenglykols darstellt. Vielmehr bildet sich daneben zu etwa einem Drittel unter Erweiterung des sechsgliedrigen Ringes zum siebengliedrigen das erwartete *2,2-Dimethylcycloheptanon*³⁾:

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit ist es mir in Gemeinschaft mit Hrn. Fritz Kremers gelungen, das *as*-Diphenylpentamethylenoxyd durch Destillation über Chlorzink in das *1,1-Phenylbenzoylcyclohexan* umzulagern, dessen Konstitution durch die glatt erfolgende Spaltung in Phenylcyclohexan und Benzoesäure beim Schmelzen mit Ätzkali bewiesen wurde. Auf die theoretische Bedeutung dieser Reaktion wird in einer späteren Abhandlung einzugehen sein.

²⁾ Compt. rend. 149, 605, 863 (1909); 150, 1606 (1910).

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Aus dem soeben in meine Hände gelangten Heft 8 des chemischen Zentralblatts ersehe

Wir begegnen also auch hier, ebenso wie beim as-Diäthyltetramethylenglykol der Erscheinung, daß unter bestimmten Bedingungen bei der Umlagerung unsymmetrischer Pinakone ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline entstehen kann. Dieses Ergebnis ist, wie weiter unten gezeigt werden soll, für das Verständnis der Pinakolinumlagerung von besonderer Bedeutung.

Sind danach, wie wir gesehen haben, die Resultate der Pinakolinumlagerung bei den vom Cyclopentan und Cyclohexan abgeleiteten cyclischen Pinakonen bereits mannigfacher Art, so liefert die Übertragung dieser Reaktion auf andere Verbindungen mit fünfgliedrigem Kohlenstoffring zum Teil noch auffallendere, einander scheinbar widersprechende Resultate. Als ein für die vorliegenden Versuche besonders geeigneter Cyclopentanabkömmling erschien das *Fluoren*, zumal in dieser Reihe bereits ein Fall einer Ringerweiterung bei der Pinakolinumlagerung beobachtet worden ist. Klinger und Lonnes¹⁾ erhielten durch Reduktion des Flurenons mit Zinkstaub und Acetylchlorid an Stelle des zu erwartenden Pinakons ein Pinakolin, das seinen Umwandlungsreaktionen gemäß als 9,9-Diphenylenphenanthron aufzufassen ist, dessen Bildung folgendermaßen formuliert werden muß:

ich, daß Hr. Tarbouriech bei einer erneuten Untersuchung [Compt. rend. 156, 75 (1913)] ebenfalls das 2,2-Dimethylcycloheptanon unter den Dehydratationsprodukten des as-Dimethylpentamethylenglykols aufgefunden hat.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2154 (1896).

Das gleiche Pinakolin wurde durch Oxydation des Dibiphenylenäthylens mit Chromsäure, sowie aus dem Dibiphenylenäthylendibromid beim Kochen mit Wasser¹⁾ erhalten. Das bei diesen Reaktionen als Zwischenprodukt anzunehmende Pinakon, das Dibiphenylenäthylenglykol selbst konnte in diesen Fällen nicht isoliert werden.

Durch Umsetzung von Diphenylenglykolsäureester (Oxyfluorencarbonsäureester) mit Methyl-, Äthyl- und Phenyl-magnesiumbromid lassen sich die drei Pinakone: das *as*-Dimethyldiphenylenglykol (I), *as*-Diäthyldiphenylenglykol (II) und *as*-Diphenyldiphenylenglykol (III)

leicht gewinnen.

Die sehr glatt verlaufende Umwandlung in die entsprechenden Pinakoline führte beim *as*-Dimethyl- und Diäthyldiphenylenglykol unter Erhaltung des fünfgliedrigen Ringes und Wanderung einer Alkylgruppe ausschließlich zum 9,9-Methylacetyl- bzw. 9,9-Äthylpropionylfluoren:

¹⁾ Graebe und Stindt, diese Annalen 291, 5 (1896); vgl. auch Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2493 (1910).

Dagegen entsteht bei der Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols unter Erweiterung des fünf-gliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen, d. h. unter Umwandlung des Fluorenringes in den Phenanthrenring, das 9,9-Diphenylphenanthron:

Das isomere 9,9-Phenylbenzoylfluoren, dessen Entstehung bei der Umlagerung ebenfalls erwartet werden durfte, konnte trotz vieler Bemühungen bisher nicht aufgefunden werden.

Es ist dies um so mehr überraschend, als Klinger und Lönnes¹⁾ bei der Oxydation des Diphenyldiphenylen-äthylens mit Chromsäure 9,9-Phenylbenzoylfluoren erhalten haben, eine Reaktion, die bisher²⁾ unter Annahme der intermediären Bildung des as-Diphenyldiphenylenglykols folgendermaßen formuliert wurde:

Die aufgefundene Umwandlung des as-Diphenyldiphenylenglykols in das 9,9-Diphenylphenanthron schließt diese Erklärung aus. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß bei der Oxydation des Diphenyldiphenylen-äthylens zunächst das as-Diphenyldiphenylenäthylenoxyd entsteht, das analog wie das α -Benzpinakolin³⁾ unter

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2152 (1896).

²⁾ Werner und Grob, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2889 (1904); Montagne, Rec. 26, 254 (1907).

³⁾ Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 68 (1878).

dem Einfluß der Säure in 9,9-Phenylbenzoylfluoren umgelagert wird:¹⁾

Diese Annahme wird durch eine Beobachtung von Behr²⁾ gestützt, der bei der vorsichtigen Oxydation des Tetraphenyläthylens mit Chromsäure das Tetraphenyläthylenoxyd oder α -Benzpinakolin erhalten hat.

Ist die Annahme des Diphenyldiphenylenäthylenoxyds als Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Diphenyldiphenylenäthylens in das Phenylbenzoylfluoren richtig, so ergibt sich daraus, daß in diesem Fall die Umlagerung des Pinakons zu einem anderen Produkt führt, als diejenige des entsprechenden Äthylenoxyds, daß also *die Äthylenoxyde nicht als Zwischenprodukte bei der Pinakolinumlagerung auftreten können*. Auf diese für das Verständnis der Pinakolinumlagerung wichtige Schlußfolgerung wird weiter unten noch näher einzugehen sein.

II. Acyclische Pinakone.

Um einen tieferen Einblick in den scheinbar regellosen Verlauf der bei den cyclischen Pinakonen beobachteten Umlagerungen zu gewinnen, um vor allem zu erfahren, ob dieser Verlauf durch Ringspannungsverhältnisse bedingt wird, habe ich eine Anzahl von unsymmetrischen, acyclischen Pinakonen, die in ihrem Bau den oben beschriebenen cyclischen Pinakonen möglichst gleichen, in bezug auf ihr Verhalten bei der Pinakolinumlagerung untersucht.

¹⁾ Auch die bei der Oxydation halogener Äthylene beobachteten Atomumlagerungen dürften unter Zwischenbildung von Äthylenoxyden verlaufen; vgl. H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 143 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 277 (1872).

Dem *as*-Dimethyltetramethylen glykol entspricht das *as*-Dimethyldiäthyl glykol,

dem *as*-Dimethyldiphenyl glykol das *as*-Dimethyldiphenyl glykol

Beide Pinakone lassen sich ohne Schwierigkeiten aus α -Oxyisobuttersäureester mit Äthyl- bzw. Phenylmagnesiumbromid gewinnen.¹⁾

Bei der Pinakolinumlagerung zeigen nun diese acyclischen Pinakone ein den entsprechenden cyclischen Pinakonen durchaus analoges Verhalten. Das *as*-Dimethyldiäthyl glykol liefert unter Wanderung einer Äthylgruppe das Äthyltertiärämylketon, das *as*-Dimethyldiphenyl glykol unter Wanderung einer Methylgruppe das 1,1,1-Diphenyl-methylacetone. Die vollkommene Analogie dieser Umlagerungen mit denjenigen der entsprechenden cyclischen Pinakone erhellt am besten aus folgender Gegenüberstellung:

¹⁾ Das *as*-Dimethyldiäthyl glykol ist vor kurzem auch von W. Parry [Journ. chem. Soc. **99**, 1170 (1911)], das *as*-Dimethyldiphenyl glykol von R. Erdmann (Inaug.-Diss., Rostock 1910) beschrieben worden. Vgl. auch im speziellen Teil.

Diese Resultate lassen deutlich erkennen, daß das Verhalten der cyclischen Pinakone bei der Pinakolinumlagerung lediglich einen Spezialfall einer allgemeinen, auch bei den acyclischen Pinakonen herrschenden Gesetzmäßigkeit darstellt. Es wird also unsere Aufgabe sein, diese Gesetzmäßigkeit, die mit der Frage nach dem Mechanismus der Pinakolinumlagerung aufs engste verknüpft sein muß, auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials genauer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke erscheint es notwendig, die verschiedenen für die Pinakolinumlagerung gegebenen Erklärungsversuche kennen zu lernen, und auf ihre Übereinstimmung mit den Tatsachen hin zu prüfen.

III. Zur Theorie der Pinakolinumlagerung.

Die älteste Anschauung über den Mechanismus der mit der Wasserabspaltung aus den Pinakonen einherlaufenden Radikalwanderung rührt von E. Erlenmeyer sen.¹⁾ her. Nach seiner Ansicht treten bei der Umlagerung intermediär unbeständige Trimethylenderivate auf, die unter dem Einfluß der Säure sofort an anderer Stelle aufgespalten werden:

Wie jedoch zuerst von Montagne²⁾, später auch von Acree³⁾ gezeigt wurde, führt die Erlenmeyersche Hypothese bei ihrer Übertragung auf die aromatischen Pinakone zu Schlußfolgerungen, die mit den beobachteten Tatsachen nicht übereinstimmen.⁴⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 322 Anm. (1881). Vgl. auch Couturier, Ann. chim. phys. [6] **26**, 438 (1897). Nef, diese Annalen **318**, 37 (1901). Zelinsky und Zelikow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3251 (1901). Lindner, Wiener Monatsh. **32**, 403 (1911).

²⁾ Rec. **21**, 30 (1902); **24**, 105 (1905); **25**, 379, 411 (1906).

³⁾ Am. chem. Journ. **33**, 180 (1905).

⁴⁾ Der von Montagne und Acree geführte Nachweis, daß in den aromatischen Pinakonen die wandernde Phenylgruppe vor und

Weit einleuchtender, weil durch eine Reihe bekannter Tatsachen gestützt, ist die zuerst von Breuer und Zincke¹⁾ vorgeschlagene Interpretation des Reaktionsverlaufes, der sich in der Folge zahlreiche andere Chemiker²⁾ angeschlossen haben. Nach ihrer Ansicht entstehen aus den Pinakonen zunächst unter Wasserabspaltung Äthylenoxyde, die sich unter dem katalytischen Einfluss der Säure in die isomeren Ketone umlagern:

In der Tat hat man in vereinzelten Fällen, so beim Benzpinakon³⁾ und sym-Diphenylditolylglykol⁴⁾ unter besonderen Bedingungen die Bildung von derartigen Äthylenoxyden⁵⁾, sogenannten α -Pinakolinen, beobachtet, die beim

nach der Umlagerung mit dem gleichen Kohlenstoffatom an das Molekül gebunden ist, wird durch die oben besprochene Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols in 9,9-Diphenylphenanthron aufs neue bestätigt, wie durch folgendes Formelschema ohne weiteres verständlich wird:

Die Zwischenbildung von Tri- oder Tetramethylderivaten erscheint in diesem Fall vollkommen ausgeschlossen.

¹⁾ Diese Annalen 198, 148 (1879).

²⁾ Krassuski, Zentralbl. 1902, II, 1095. Nef, diese Annalen 335, 244 (1904). Erlenmeyer jun., ebenda 316, 84 (1901).

³⁾ Thoerner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 68 (1878). Klinger und Lonnes, ebenda 29, 2158 (1896).

⁴⁾ Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1477 (1877).

⁵⁾ Eine Reihe weiterer, als Äthylenoxyde aufgefaßter Pinakoline [vgl. Zincke und Tropp, diese Annalen 362, 245 (1908)] sind, wie im speziellen Teile bewiesen wird, als wahre β -Pinakoline, d. h. als Ketone, zu formulieren.

Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, d. h. unter den bei der Pinakolinumlagerung eingehaltenen Reaktionsbedingungen in Ketone, sogenannte β -Pinakoline, übergehen, die gleichen Produkte, die auch aus den entsprechenden Pinakonen direkt erhalten werden können.

Es ist jedoch demgegenüber bereits von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden, daß das allgemeine Verhalten der Äthylenoxyde mit dieser Erklärung im Widerspruch steht. Dieselben werden zum Teil weit schwieriger als die zugehörigen Glykole in die isomeren Aldehyde bzw. Ketone umgelagert, zum Teil gehen sie unter den üblichen Bedingungen der Pinakolinumlagerung mehr oder weniger leicht unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Glykole über. So verwandelt sich das von Eltekow¹⁾ dargestellte Tetramethyläthylenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenbringen mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung in das Pinakon. Danach erscheint die Annahme von Äthylenoxyden als Zwischenprodukte bei der Pinakolinumlagerung bereits wenig wahrscheinlich.

Ganz besonders spricht jedoch gegen diese Interpretation, wie bereits weiter oben hervorgehoben wurde, die von mir bei der Umlagerung des *as*-Diphenyldiphenylenglykols gemachte Beobachtung, daß die Umlagerung des Pinakons nicht unter allen Umständen zu dem gleichen Produkt führt, wie diejenige des entsprechenden Äthylenoxyds.²⁾ Die Umlagerung des *as*-Diphenyldiphenylenglykols liefert unter Ringerweiterung, d. h. unter Wanderung der Phenylengruppe, das 9,9-Diphenylphen-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 400 (1882).

²⁾ Aus dieser Tatsache folgt selbstverständlich auch, daß die Umlagerung der Äthylenoxyde in die isomeren Aldehyde bzw. Ketone nicht unter Zwischenbildung der zugehörigen Glykole verlaufen kann, wie dies von verschiedenen Seiten angenommen worden ist; vgl. z. B. A. Klages, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1970 (1905). Dieselbe ist vielmehr, ebenso wie die Pinakolinumlagerung, als wahre intramolekulare Atomumlagerung zu betrachten.

anthron, die Oxydation des Diphenyldiphenylenäthylens mit Chromsäure, bei der nach Analogiereaktionen die intermediäre Bildung des α -Diphenyldiphenylenäthylenoxyds anzunehmen ist, dagegen unter Wanderung der Phenylgruppe und Erhaltung des Fluorenringes das 9,9-Phenylbenzoylfluoren:

Es können demnach die Äthylenoxyde nicht die Zwischenprodukte bei der Pinakolinumlagerung sein.

Zu dem gleichen Resultat gelangte Tiffeneau¹⁾ auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Umwandlung der α -Glykole, Halogenhydrine und Äthylenoxyde in Aldehyde und Ketone, Reaktionen, die ein vollkommenes Seitenstück zur Pinakolinumlagerung darstellen.

Auf ganz anderem Wege ist endlich auch von Montagne²⁾ die Unmöglichkeit der Zwischenbildung von Äthylenoxyden bei der Pinakolinumlagerung bewiesen worden. Aus den auf seine Veranlassung von Meerburg³⁾ ausgeführten Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeiten des Tetrachlorbenzpinakons und Tetrachlor- α -benzpinakolins in das Tetrachlor- β -benzpinakolin ergibt sich, daß beide Reaktionen monomolekular sind, und daß die Umwandlung des Pinakons in das β -Pinakolin schneller verläuft, als diejenige des α -Pinakolins, daß mithin die Umlagerung des Pinakons in das β -Pinakolin nicht über die Zwischenstufe des α -Pinakolins erfolgen kann.

Man gelangt also zu dem Resultat, daß bei der Pinakolinumlagerung normale, charakterisierbare Zwischenprodukte

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 10, 346, 375 (1905).

²⁾ Rec. 28, 272 (1909).

³⁾ Rec. 24, 131 (1905); 28, 267, 270 (1909).

nicht entstehen, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomumlagerung stattfindet.¹⁾

Es entsteht nun die Frage, ob die Wasserabspaltung vor oder nach der Umlagerung erfolgt. Für die letztere Annahme, d. h. für einen einfachen Platzwechsel zwischen Alkyl und Hydroxyl und darauffolgenden Wasseraustritt:

sind eine Reihe von Chemikern²⁾ eingetreten. Abgesehen davon, daß eine derartige Reaktion vollkommen analogielos dasteht, vermag sie die *Notwendigkeit* einer molekularen Umlagerung nicht zu erklären. Da ferner aus dem sym- und as-Dimethyldiphenylglykol³⁾, sowie aus dem sym- und as-Dimethyldiäthylglykol⁴⁾ die gleichen Pinakoline entstehen:

und

müßte man annehmen, daß regellos und ohne ersichtlichen Grund bald die eine, bald die andere Gruppe mit dem Hydroxyl ihren Platz wechselt.

¹⁾ Vgl. Montagne, Rec. 24, 111 (1905).

²⁾ Lieben, Wiener Monatsh. 23, 60 (1902).

³⁾ Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1988 (1878).

⁴⁾ Lawrinowitsch, diese Annalen 185, 124 (1877).

Es folgt daraus, daß die Umlagerung erst *nach* der Wasserabspaltung erfolgen kann.

Versucht man sich den Zustand des Pinakonmoleküls unmittelbar nach der Wasserabspaltung vorzustellen, so gelangt man zu folgendem, zuerst von Tiffeneau¹⁾ vorgeschlagenen Formelbild:

Ein derartiges Zwischenprodukt, wenn man es überhaupt als solches bezeichnen will, ist selbstverständlich nicht beständig, es wird vielmehr das Bestreben haben, seine freien Valenzen in irgend einer Weise auszugleichen. Es kann dies in zweifacher Weise geschehen. Die freie Sauerstoffvalenz sättigt sich entweder mit der freien Valenz des benachbarten Kohlenstoffatoms ab unter Bildung von Äthylenoxyden²⁾, oder sie bindet sich an das gleiche Kohlenstoffatom, an dem der Sauerstoff bereits

¹⁾ Compt. rend. 143, 687 (1906); Ann. chim. phys. [8] 10, 330 373 (1907); Revue générale des Sciences pures et appliquées 18, 589 (1907). Neuerdings [Ann. chim. phys. [8] 16, 243 (1909); Bull. Soc. chim. [4] 1, 1226 (1907)] hat Tiffeneau diese Art der Erklärung wieder verlassen und nimmt, wohl vor allen Dingen beeinflusst durch die Arbeiten von Faworsky (Zentralbl. 1907, I, 15), als Zwischenprodukte der Pinakolinumlagerung die Bildung von Di-

$\begin{array}{c} >\text{C}-\text{C}< \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

äthylenoxyden: an. Ich vermag den Vorteil dieser neuen

$\begin{array}{c} >\text{C}-\text{C}< \\ | \\ \text{O} \end{array}$

Interpretation nicht einzusehen, ganz abgesehen davon, daß sie der von Montagne und Meerburg (a. a. O.) festgestellten Tatsache widerspricht, daß die Pinakolinumlagerung eine Reaktion erster Ordnung ist.

²⁾ Es können natürlich auch zwei Moleküle zusammentreten zu Diäthylenoxyden, die der geringeren Ringspannung wegen im allgemeinen beständiger sein werden, als die einfachen Äthylenoxyde. Vgl. diese Annalen 160, 186 (1871); 216, 300 (1892); Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2298 (1906).

haftet, was notwendig von einer Wanderung einer Alkylgruppe begleitet sein muß:

Die erste Reaktion, d. h. die Bildung von Äthylenoxyden wird nur dann eintreten können, wenn dieselben einerseits unter den herrschenden Bedingungen beständig sind, andererseits ihre Bildungsgeschwindigkeit größer ist, als diejenige der entsprechenden β -Pinakoline. Wie bereits oben hervorgehoben wurde, ist dies nur ausnahmsweise der Fall. Ein derartiges Beispiel ist die bei der Wasserabspaltung aus dem *as*-Diphenylpentamethylenglykol beobachtete Bildung des *as*-Diphenylpentamethylenäthylenoxyds:

Bei den *symmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus

in denen die Funktionen der beiden Hydroxyle durchaus gleichartige sind, ist die Art des Wasseraustritts für den Verlauf der Umlagerung vollkommen gleichgültig. Derselbe hängt vielmehr lediglich davon ab, welches der beiden Radikale R oder R¹ an der Wanderung beteiligt ist; je nachdem gelangt man zu dem Pinakolin I oder II:

In bezug auf die Wanderungsleichtigkeit¹⁾ der ver-

¹⁾ Vielleicht ist der Verlauf der Umlagerung auch durch die verschiedene Stabilität der beiden theoretisch möglichen Pinakoline bedingt.

schiedenen Radikale liegen bereits eine Reihe von Erfahrungen vor. So wandert die Methylgruppe im allgemeinen leichter als ihre Homologen¹⁾, die aliphatischen Radikale schwerer als die aromatischen²⁾, und unter den letzteren übertreffen die substituierten (Tolyl, Chlorphenyl, Bromphenyl) in bezug auf die Wanderungsleichtigkeit die nicht substituierte Phenylgruppe.³⁾ Bei annähernder Gleichheit der Radikale erhält man ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Pinakoline.⁴⁾

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den in der vorliegenden Arbeit ausschließlich untersuchten *unsymmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus

In diesem Falle sind die beiden Hydroxylgruppen *nicht* gleichwertig und für den Verlauf der Wasserabspaltung sind a priori zwei Möglichkeiten gegeben, die zu zwei isomeren Pinakolinen führen müssen:

¹⁾ Lawrinowitsch, diese Annalen 185, 124 (1877). Herschmann, Wiener Monatsh. 14, 233 (1893). Braun u. Kittel, ebenda 27, 803 (1906). Szymanski, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1532 (1886). Die von Lieben [Wiener Monatsh. 26, 35 (1905)] auf Grund der von ihm und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen aufgestellte Regel, daß die Homologen der Methylgruppe überhaupt nicht zur Wanderung befähigt seien, ist durch die in der vorliegenden Arbeit mehrfach beobachtete Wanderungsfähigkeit der Äthylgruppe als unrichtig erwiesen worden.

²⁾ Thoerner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1938 (1878).

³⁾ Thoerner, diese Annalen 189, 126 (1877). Montagne, Rec. 26, 253, 273 (1907); 29, 150 (1910). Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 35, 477, 505 (1887).

⁴⁾ Auch der Verlauf der Umwandlung der α -Pinakoline in die β -Pinakoline hängt lediglich von der Wanderungsleichtigkeit der beteiligten Radikale ab. Auch hier entstehen bei annähernder Gleichheit der Radikale zwei isomere Pinakoline, und zwar muß das Verhältnis der Isomeren das gleiche bleiben, gleichgültig ob man vom Pinakon oder dem ihm entsprechenden α -Pinakolin ausgeht. Diese Schlußfolgerung wird durch die Untersuchungen von Montagne [Rec. 29, 136 (1910)] vollkommen bestätigt.

Hier ist also der Verlauf der Pinakolinumlagerung nicht durch die mehr oder minder große Wanderungsfähigkeit der Radikale bedingt, sondern lediglich dadurch, welches der beiden Hydroxyle abgespalten wird bzw. welches von ihnen lockerer gebunden ist.¹⁾ Die Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe ist wiederum in hohem Grade abhängig von der Natur der mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Radikale bzw. deren mehr oder minder großen Affinitätsbeanspruchung²⁾, wie aus einem Vergleich der verschiedenen Beweglichkeit der Hydroxylgruppe im Trimethyl- und Triphenylcarbinol ohne weiteres hervorgeht.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus den Verlauf der Pinakolinumlagerung bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Pinakonen.

Beim *as*-Dimethyldiphenylglykol,

kann über den verschiedenen Grad der Beweglichkeit der beiden Hydroxylgruppen kein Zweifel sein. Das Hydroxyl der Diphenylcarbinolgruppe wird das labilere sein und daher im Verlauf der Reaktion als solches abgespalten werden:

¹⁾ Tiffeneau, Ann. chim. phys. [8] 10, 325 (1907); vgl. auch die bereits zitierte Dissertation von R. Erdmann (Rostock 1910), in der auf Grund der bei der Pinakolinumlagerung des *as*-Dimethyldiphenylglykols erhaltenen Resultate ähnliche Anschauungen entwickelt werden.

²⁾ Vgl. A. Werner, Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1278 (1906).

Dem as-Dimethyldiphenylglykol schließen sich in ihrem Bau und demgemäß auch in ihrem Verhalten bei der Umlagerung das as-Dimethyldiphenylenglykol und das as-Diäthyldiphenylenglykol vollkommen an:

Ebenso findet die Bildung des 2,2-Diphenylcyclohexanons aus dem as-Diphenyltetramethylenglykol:

sowie diejenige des Diphenylpentamethylenäthylenoxyds aus dem as-Diphenylpentamethylenglykol:

¹⁾ In Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Umlagerung liefert das sym-Phenylmethylglykol bei der Wasserabspaltung Phenylaceton: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$, und nicht Propiophenon [Tiffeneau, *Compt. rend.* 142, 1538 (1906); *Ann. chim. phys.* [8] 10, 345 (1907)].

ihre einfache Erklärung. Im letzteren Falle wirkt die Ringspannung der Bildung des 2,2-Diphenylcycloheptanons entgegen, so daß die Reaktion den zweiten ebenfalls möglichen Weg einschlägt.

Nicht ohne weiteres vorauszusehen ist dagegen der verschiedene Grad der Haftfestigkeit der Hydroxylgruppen und demgemäß der Verlauf der Pinakolinumlagerung beim *as*-Diphenyldiphenylenglykol. Aus der Bildung des 9,9-Diphenylphenanthrons bei dieser Umlagerung muß, wie aus folgendem Schema hervorgeht,

gefolgert werden, daß das den Phenylgruppen benachbarte Hydroxyl das labilere ist, d. h. daß die Affinitätsbeanspruchung der Phenylgruppe größer ist als diejenige der Phenylengruppe.

Diese Schlußfolgerung steht mit einigen bereits bekannten Tatsachen in bestem Einklang.

So fand W. Schlenk¹⁾ im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Triarylmethyle, daß das Dibiphenylen-dibiphenyläthan (I) auch in Lösungen völlig undissoziiert

ist, während das analog gebaute Tetraphenyldibiphenyläthan (II) weitgehend in das monomolekulare Diphenylmonobiphenylmethyl gespalten ist. Dieses verschiedene Verhalten darf wohl mit der größeren Affinitätsbeanspruchung der Phenylgruppe gegenüber der Phenylengruppe in Verbindung gebracht werden. In Übereinstimmung hiermit steht ferner die neuerdings von

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

bisher nichts bekannt. Aus der Umlagerung des as-Dimethyldiäthylglykols in das Äthyl-tertiäramylketon:

scheint hervorzugehen, daß die der längeren Kette benachbarte Hydroxylgruppe die stabilere ist. Im Einklang mit dieser Regel steht die Bildung des 2,2-Dimethylcyclohexanons aus dem as-Dimethyltetramethylenglykol:

ferner die vor kurzem von A. Richard¹⁾ untersuchte Umlagerung des Trimethyl-tertiärbutylglykols in das Hexamethylacetone:

Dagegen schließt sich der Verlauf der Pinakolinumlagerung beim as-Dimethylpentamethylenglykol dieser Regel nicht vollkommen an. Dieselbe führt, wie bereits erwähnt, zu einem Gemisch von 1,1-Methylacetylcyclohexan und 2,2-Dimethylcycloheptanon, obgleich man nach obiger Regel ausschließlich das letztere hätte erwarten sollen. Wie sich aus folgendem Umlagerungsschema

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 21, 391 (1910).

²⁾ Die von mir untersuchte Umlagerung des Trimethyläthylglykols in das Methyltertiärbutylketon (vgl. den speziellen Teil) gestattet keine eindeutige Interpretation und soll daher an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden.

ergibt, muß man annehmen, daß die Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen in diesem Glykol annähernd gleich groß ist.

Erst durch weitere, bereits im Gange befindliche Untersuchungen über den Verlauf der Pinakolinumlagerung bei verschiedenartigen, unsymmetrischen Pinakonen wird es möglich sein, eine bestimmte Gesetzmäßigkeit über den Einfluß der aliphatischen Radikale auf die Beweglichkeit der Hydroxylgruppen aufzustellen, und damit gleichzeitig einen Einblick in die verschiedene Affinitätsbeanspruchung dieser Radikale zu gewinnen.¹⁾

¹⁾ Ich möchte schon jetzt darauf hinweisen, daß eine konsequente Durchführung der Wernerschen Anschauungen über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen (a. a. O.) dahin führt, bei den normalen Alkylgruppen eine periodisch wechselnde Affinitätsbeanspruchung anzunehmen, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen eine größere Affinitätsbeanspruchung zuzuschreiben ist, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl. Hierdurch würde das verschiedene Verhalten des *as*-Dimethyltetramethylen- und Dimethylpentamethylenglykols bei der Pinakolinumlagerung seine Erklärung finden. Auch die auffallende, von G. Schroeter [Ber. d. d. chem. Ges. 41, 8 (1908)] beobachtete Gesetzmäßigkeit über die verschiedene Beständigkeit der β -Phenylalkylhydracrylsäuren könnte hiermit in Zusammenhang gebracht werden.

Zum Schluß sei noch ein, allerdings nicht von Erfolg begleiteter Versuch angeführt, den Verlauf der Pinakolinumlagerung nach einer bestimmten Richtung hin zu beeinflussen.

Aus den Untersuchungen von Béhal und Sommelet¹⁾ sowie von R. Stoermer²⁾ geht hervor, daß die Monoalkyläther der primär-tertiären Glykole beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure, Oxalsäure usw. unter Abspaltung von Alkohol leicht in Aldehyde umgewandelt werden:

Der Alkoholaustritt erfolgt in allen bisher untersuchten Fällen in der Art, daß sich das Alkyl der Alkoxygruppe mit dem nicht ätherifizierten Hydroxyl als Alkohol abspaltet. In der Annahme, daß es sich hierbei vielleicht um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit handele, erwartete ich aus dem Monomethyläther des as-Dimethyldiphenylglykols — dargestellt aus Diphenylmethoxyessigester und Methylmagnesiumjodid — durch Abspaltung von Methylalkohol gemäß folgendem Schema:

zum Dimethyldesoxybenzoin zu gelangen. Es entstand jedoch an Stelle desselben das 1,1,1-Methyldiphenylacetone, d. h. das gleiche Produkt, das man auch bei der Pinakolinumlagerung des nicht ätherifizierten Glykols erhält:

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] **9**, 484 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2288 (1906); vgl. auch J. Lindner, Wiener Monatsh. **32**, 412 (1911).

Die Art der Alkoholabspaltung und damit auch der Verlauf der Umlagerung ist also auch hier lediglich von der verschiedenen Haftfestigkeit der Methoxyl- bzw. Hydroxylgruppe abhängig.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit, der in Gemeinschaft mit den Herren Fritz Kremers, Hermann Probst und Rudolf Splittegarb ausgeführt wurde, zerfällt in folgende Abschnitte:

I. *Cyclische Pinakone.*

- A. Pinakone der *Cyclopentanreihe*, mitbearbeitet von H. Probst.
- B. Pinakone der *Cyclohexanreihe*, mitbearbeitet von F. Kremers.
- C. Pinakone der *Fluorenenreihe*, mitbearbeitet von F. Kremers und R. Splittegarb.

II. *Acyclische Pinakone,* mitbearbeitet von R. Splittegarb.

An die einzelnen Pinakone ist jedesmal die Besprechung der aus ihnen durch Umlagerung entstehenden Pinakoline angeschlossen.

Spezieller Teil.

I. *Cyclische Pinakone.*

A. Pinakone der *Cyclopentanreihe.*

(Mitbearbeitet von H. Probst.)

1. *as-Diäthyltetramethylenglykol,*

Das Glykol wird durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester¹⁾ gewonnen. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es, ebenso wie auch bei der Darstellung der weiter unten beschriebenen Pinakone, notwendig, einen erheblichen Überschuß an Alkylmagnesiumverbindung

¹⁾ Diese Annalen 376, 157 (1910).

(etwa 4—5 Moleküle) zu verwenden, da ein Teil derselben durch das alkoholische Hydroxyl des Oxysäureesters zer-
setzt wird.

Zu einer aus 550 g Bromäthyl, 120 g Magnesium und 1500 ccm Äther hergestellten Lösung von Äthylmagnesiumbromid (5 Mol.) läßt man unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Turbinieren eine Lösung von 128 g 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester (1 Mol.) in 200 ccm Äther eintropfen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion bleibt das Gemisch 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wird hierauf noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene Magnesiumverbindung zerlegt man unter guter Kühlung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und äthert die wäßrige Lauge wiederholt aus. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen werden zur Entfernung von etwas Jod mit wenig Natronlauge und Natriumthiosulfat durchgeschüttelt, der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet, abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Das Diäthyltetramethylenglykol geht unter 25 mm Druck bei 136° als farbloses, dickflüssiges Öl über, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ausbeute 123 g, entsprechend 72 Proz. der theoretischen Menge. Das Glykol besitzt den für die Pinakone charakteristischen, schwachen schimmelartigen Geruch. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in den bekannten organischen Solvenzien. Aus niedrig siedendem Petroläther erhält man es bei starker Abkühlung in Gestalt feiner Nadeln vom Schmelzp. 39,5°.

0,2370 g gaben 0,6039 CO₂ und 0,2439 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	69,77	69,5
H	11,63	11,8

Umlagerung des as-Diäthyltetramethylenglykols.

Von den verschiedenen zur Überführung der Pinakone in die Pinakoline vorgeschlagenen Methoden: Er-

wärmen mit verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Weinsäure¹⁾, Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure²⁾, liefert nach unseren Erfahrungen die letztgenannte die besten Ausbeuten an Pinakolin.³⁾ Beim Arbeiten mit verdünnten Säuren bilden sich in überwiegender Menge durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, eine Reaktion, die unter bestimmten Bedingungen sogar fast zur alleinigen werden kann.⁴⁾ Die Verwendung der konzentrierten Schwefelsäure hat ferner den Vorteil, diesen stets nebenher entstehenden Kohlenwasserstoff zu polymerisieren, wodurch die Isolierung des Pinakolins sehr erleichtert wird.

90 g vorher verflüssigtes Diäthyltetramethylenglykol läßt man unter Turbinieren in 720 g auf -10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure eintropfen. Das Glykol löst sich in der Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. Nach zweistündigem Stehen wird die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen und das entstandene Pinakolin mit Wasserdampf abdestilliert. Man erhält so 46 g nahezu reines Pinakolin, entsprechend 57 Proz. der Theorie.

Das so gewonnene Pinakolin ist, wie bereits im allgemeinen Teil hervorgehoben wurde, nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch der beiden theoretisch möglichen Isomeren, dem *2,2-Diäthylcyclohexanon* und *1,1-Äthylpropionylcyclopentan*. Um dieselben voneinander zu trennen, führt man das Pinakolingemisch in üblicher

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2266 (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1364 (1895); Zentralbl. 1906, II, 496.

³⁾ Neuerdings geben Richard und Langlais [Bull. Soc. chim. [4] 7, 459 (1910)] an, durch dreistündiges Erhitzen von Pinakonhydrat und der dreifachen Menge 30 prozentiger Schwefelsäure auf 150° eine Ausbeute von 90 Proz. an Pinakolin erhalten zu haben [vgl. indessen Delacre, Bull. Soc. chim. [4] 9, 240 (1911)]. Leider bin ich auf diese Arbeit zu spät aufmerksam geworden, um ihre Brauchbarkeit bei den vorliegenden Pinakonen erproben zu können.

⁴⁾ Zentralbl. 1912, II, 1854.

Weise in das Semicarbazon über. Die Semicarbazonbildung ist nach etwa zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur vollendet. Die Trennung der beiden isomeren Semicarbazone gelingt leicht durch Krystallisation aus Alkohol, aus dem sich bei nicht allzu großer Konzentration der Lösung nur das schwer lösliche 2,2-Diäthylcyclohexanonsemicarbazon abscheidet, während das leicht lösliche Semicarbazon des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans in Lösung bleibt. Auch durch Auskochen des Semicarbazongemisches mit Ligroin, in dem nur das Semicarbazon des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans löslich ist, läßt sich eine Trennung der beiden Isomeren leicht erzielen.

Bei der oben beschriebenen Art der Umlagerung beträgt das Mengenverhältnis von Diäthylcyclohexanon zu Äthylpropionylcyclopentan etwa 1:10. Hält man dagegen die Temperatur der konzentrierten Schwefelsäure zwischen $+10^{\circ}$ und 20° , so steigt prozentual die Menge an Diäthylcyclohexanon, allerdings auf Kosten der Gesamtausbeute an Pinakolin. Unter diesen Bedingungen lieferten 100 g Diäthyltetramethylenglykol 35 g Pinakolin mit einem Verhältnis von Diäthylcyclohexanon zu Äthylpropionylcyclopentan wie 4:7.

Das schwer lösliche *Semicarbazon des 2,2-Diäthylcyclohexanons* krystallisiert aus Alkohol in Form rhombischer Blättchen vom Schmelzp. $202-203^{\circ}$. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Alkohol sehr schwer löslich.

0,1557 g gaben 27,9 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{21}ON_3$	Gef.
N	19,9	20,1

Das leicht lösliche *Semicarbazon des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans* bildet aus verdünntem Alkohol feine Nadeln vom Schmelzp. $148,5^{\circ}$. Es ist leicht löslich in heißem Ligroin und in Äther.

0,1490 g gaben 26,0 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{21}ON_3$	Gef.
N	19,9	20,2

2,2-Diäthylcyclohexanon,

Das aus dem Semicarbazon vom Schmelzp. 203° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene 2,2-Diäthylcyclohexanon bildet ein farbloses mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von charakteristischem, an Campher und Menthon erinnerndem Geruch. Siedep. $93,5^\circ$ unter 15 mm Druck

$$d_{20} = 0,9236, \quad n_D^{20} = 1,4621.$$

Seine Konstitution wurde durch die Oxydation zur α, α -Diäthyladipinsäure bewiesen:

3,5 g 2,2-Diäthylcyclohexanon läßt man in die zehnfache Menge 30 procentiger, bis nahe zum Sieden erhitzter Salpetersäure eintropfen.

Die Oxydation erfolgt ziemlich schwer und verläuft nicht sehr glatt. Ein großer Teil wird in in Wasser und Alkalien unlösliche Produkte verwandelt. Die von diesen unlöslichen Anteilen abgetrennte salpetersaure Lösung hinterläßt beim Eindampfen die α, α -Diäthyladipinsäure als farbloses, nicht erstarrendes Öl. Dasselbe wird in üblicher Weise in das Silbersalz übergeführt. Erhalten 2,2 g. Durch Auflösen in Salpetersäure und Neutralisieren der erhitzten Lösung mit Ammoniak gewinnt man das Silbersalz in Form feinkrystallinischer, kugelig Aggregate von dem für diäthyladipinsaures Silber berechneten Silbergehalt.

I. 0,3083 g gaben 0,1608 Ag.

II. 0,3025 g „ 0,1570 Ag.

Ber. für

Ag

51,9

Gef.

I II

52,1 51,9

16

Die aus dem Silbersalz abgeschiedene α, α -Diäthyladipinsäure erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Aus 20 prozentiger Salpetersäure erhält man sie in Form rosettenartig gruppierter, zugespitzter Prismen vom Schmelzp. 90—92°. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht aus.

1, 1-Äthylpropionylcyclopentan,

Das aus dem leichtlöslichen Anteil des Semicarbazongemisches durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene 1,1-Äthylpropionylcyclopentan besitzt den gleichen intensiven campher- und menthonähnlichen Geruch wie das 2,2-Diäthylcyclohexanon. Es siedet bei 86° unter 16 mm Druck.

$$d_{20} = 0,9104, \quad n_D^{20} = 1,4525.$$

0,1815 g gaben 0,5200 CO₂ und 0,1903 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O	Gef.
C	77,9	78,3
H	11,7	11,7

Der Abbau des 1,1-Äthylpropionylcyclopentans zur 1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure

gelingt leicht durch Oxydation mit starker Salpetersäure.

10 g 1,1-Äthylpropionylcyclopentan läßt man in 100 ccm 40 prozentiger, bis nahe zum Sieden erhitzter Salpetersäure unter gleichzeitigem kräftigen Turbinieren langsam eintropfen. Nach beendigter Oxydation, d. h. wenn keine Stickoxyde mehr entweichen, verdünnt man mit Wasser und nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf. Die durch Ausschütteln mit Natronlauge und Aus-

fällen mit verdünnter Schwefelsäure isolierte Säure wird zur Entfernung geringer Mengen nitrierter Produkte kurze Zeit mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die so gereinigte Säure wird im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht die 1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure unter 18 mm Druck bei 132° als farbloses, dickes Öl von schwachem Fettsäuregeruch über (5,6 g). In der Kältemischung erstarrt sie leicht zu nadelförmigen Krystallen, die bei - 8° schmelzen.

0,1720 g gaben 0,4251 CO₂ und 0,1553 H₂O.

0,1850 g verbrauchten 12,94 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,6	67,4
H	9,8	10,1
Äquiv.	142	143

2. *as*-Diphenyltetramethylenglykol,

Zu einer aus 314 g Brombenzol, 48 g Magnesium und 500 ccm Äther hergestellten Lösung von Phenylmagnesiumbromid (2 Mol.) läßt man unter Kühlung mit Eiswasser eine Lösung von 72 g 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester (¹/₂ Mol.) in 150 ccm Äther zutropfen. Die Reaktion verläuft ziemlich ruhig. Man läßt das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt noch etwa 1—2 Stunden auf dem Wasserbad und zerlegt hierauf die gebildete Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die wäßrige Lauge wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten und getrockneten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdestillieren das *as*-Diphenyltetramethylenglykol als farblose Krystallmasse, die zunächst zur Entfernung von nebenher entstandenem Diphenyl mit kaltem Ligroin extrahiert wird. Die Ausbeute an fast reinem Glykol beträgt 79 g entsprechend 60 Proz. der Theorie. Aus Alkohol oder Ligroin erhält man farblose prismatische Krystalle von rhombischem Habitus. Schmelzp. 125°.

0,1890 g gaben 0,5578 CO₂ und 0,1250 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	80,6	80,5
H	7,4	7,4

Umlagerung des as-Diphenyltetramethylenglykols:

2,2-Diphenylcyclohexanon,

Die Umlagerung des as-Diphenyltetramethylenglykols in das 2,2-Diphenylcyclohexanon kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Man löst entweder das Glykol in heißem Eisessig und fügt zu der siedenden Lösung tropfenweise rauchende Salzsäure oder konz. Schwefelsäure hinzu, oder aber, und diese Methode hat sich als die vorteilhafteste erwiesen, man trägt das fein gepulverte Glykol in die zehnfache Menge kalte konz. Schwefelsäure ein, wobei es allmählich mit rotgelber Farbe in Lösung geht. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung auf Eis gegossen, worauf sich das 2,2-Diphenylcyclohexanon sofort in fester Form abscheidet. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin gewinnt man es in dicken, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 99°. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0,1613 g gaben 0,5116 CO₂ und 0,1038 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ O	Gef.
C	86,4	86,5
H	7,2	7,2

Für das Wasserabspaltungsprodukt des Diphenyltetramethylenglykols war die Entscheidung zwischen folgenden drei Formeln zu treffen:

Die Formel I eines Diphenyltetramethylenäthylen oxyds konnte durch Darstellung eines *Semicarbazon* ausgeschaltet werden. Dasselbe bildet sich leicht durch einstündiges Erwärmen mit einer alkoholisch-wäßrigen Auflösung äquimolekularer Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden Nadeln, die bei 240° schmelzen.

0,1930 g gaben 23,23 cem Stickgas bei 17° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{21}ON_3$	Gef.
N	13,8	14,0

Der zur Entscheidung zwischen den Formeln II und III unternommene Abbau des Pinakolins bereitete unerwartete Schwierigkeiten. Weder durch Kaliumpermanganat in Aceton, noch durch Chromsäure in wäßriger oder Eisessiglösung gelang es, ein einheitliches, charakteristisches Produkt zu erhalten, wahrscheinlich, weil die entstehenden Verbindungen der weiteren Oxydation leichter unterliegen, als die Ausgangssubstanz, die bei allen Oxydationsversuchen größtenteils unverändert wiedergewonnen wurde. Wir haben daher schließlich auf die Isolierung der primären Oxydationsprodukte verzichtet und die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung so lange fortgesetzt, als noch Chromsäure verbraucht wurde. Bei der Aufarbeitung des Oxydationsgemisches erhielten wir als alleiniges Oxydationsprodukt *Benzophenon* in reichlicher Menge. Es darf hiernach für das Pinakolin die Formel eines 2,2-Diphenylcyclohexanons (s. o. Formel III) als bewiesen gelten.

B. Pinakone der Cyclohexanreihe.

[Mitbearbeitet von F. Kremers.]

1. *as*-Dimethylpentamethylenglykol,

Dieses Glykol, sowie das aus demselben durch Wasserabspaltung entstehende Pinakolin ist bereits von

Tarbouriech¹⁾ eingehend beschrieben worden. Seinen Angaben sei hinzugefügt, daß man bei Verwendung von 4 Mol. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol. 1,1-Cyclohexanol-carbonsäureester leicht die auffallend hohe Ausbeute von 94 Proz. an reinem krystallisiertem Glykol erhält.

Die *Umlagerung des as-Dimethylpentamethylenglykols* vollzieht sich nicht besonders glatt. Es bilden sich stets große Mengen an zweifach ungesättigtem Kohlenwasserstoff. Aus 300 g Glykol erhielten wir nur 65 g über das Semicarbazon gereinigtes Pinakolin vom fast konstanten Siedep. 77,5° unter 16 mm Druck (Tarbouriech Siedep.₁₈ 83°).

Für das Pinakolin sind die Formeln des 1,1-Methylacetylcyclohexans (I) und 2,2-Dimethylcycloheptanons (II):

in Betracht zu ziehen.

Durch den Abbau zur 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure

ist von Tarbouriech bereits das Vorhandensein des 1,1-Methylacetylcyclohexans in dem Pinakolin nachgewiesen worden.

Die Erfahrungen über die Umlagerungen der oben beschriebenen Pinakone der Cyclopentanreihe ließen es jedoch, wie bereits im theoretischen Teil erörtert wurde, wahrscheinlich erscheinen, daß das Pinakolin nicht einheitlich sei, daß vielmehr in demselben ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren vorliege.

Da es uns lediglich auf den Nachweis dieser beiden Pinakoline ankam, haben wir, ohne vorher eine Trennung derselben zu versuchen, direkt das Pinakolingemisch der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen.

¹⁾ Compt. rend. 149, 605, 863 (1909); 150, 1607 (1910).

Hierbei war ein Gemisch der *1,1-Methylcyclohexancarbonsäure* (I) und *α,α -Dimethylpimelinsäure* (II)

zu erwarten, deren Trennung und Nachweis bei den verschiedenartigen Eigenschaften der Mono- und Dicarbonsäuren keine besonderen Schwierigkeiten vermuten ließ.

20 g Pinakolingemisch läßt man in 200 g nahe zum Sieden erhitzte konz. Salpetersäure, spez. Gew. 1,400, eintröpfen. Die Oxydation verläuft unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden. Nachdem dieselbe beendet ist, wird die Salpetersäure im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Säuregemisch so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr übergeht und die zurückbleibende wäßrige Lösung vollkommen klar geworden ist.

Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Säure wird mit Äther aufgenommen, zur Reinigung an Alkali gebunden und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Die so gereinigte und über Chlorcalcium getrocknete Säure wird im Vakuum destilliert. Sie geht unter 20 mm Druck bei 133° als farbloses Öl über, das in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Erhalten 5 g. Die Säure ist in Wasser schwer löslich und besitzt einen schwachen fettsäureähnlichen Geruch. Ihr Erstarrungspunkt liegt bei 36°. Diese Eigenschaften lassen die Säure als die bereits von Tarbouriech¹⁾ durch einen komplizierten Abbau des Pinakolins erhaltene *1,1-Methylcyclohexancarbonsäure* erkennen. Dieselbe ist von J. Gutt²⁾ auf synthetischem Wege aus 1,1-Methylchlorcyclohexan, Magnesium und Kohlendioxyd gewonnen worden (Siedep.₂₄ 138°, Schmelzp. 38°).

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in Wasser leicht löslichen Oxydationsprodukte des Pinakolingemisches

¹⁾ Compt. rend. 150, 1607 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2069 (1907).

werden im Vakuum vom Wasser befreit. Da das zurückbleibende hellgelb gefärbte Öl keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es in Ammoniak aufgenommen, die Lösung zur Entfernung aller nicht sauren Produkte mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Ammoniaks mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 22 g Silbersalz.

Durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Neutralisieren der heißen Lösung mit Ammoniak erhält man das *Silbersalz* in Form flacher, mikroskopischer Nadelchen.

0,3121 g gaben 0,1715 Ag.

	Ber. für	Gef.
	dimethylpimelin- saures Silber $C_9H_{14}O_4Ag_2$	dimethyladipin- saures Silber $C_8H_{12}O_4Ag_2$
Ag	53,7	54,9

Aus den gefundenen Zahlenwerten geht mit Sicherheit hervor, daß es sich um das Silbersalz einer *zwei*-basischen Säure handelt, die nur aus einem cyclischen Keton, in diesem Falle also aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanon entstanden sein kann. Man erkennt jedoch ferner, daß nicht das reine Silbersalz der erwarteten Dimethylpimelinsäure vorliegt, daß die Oxydation vielmehr zum Teil weiter gegangen ist, und wir es mit einem Gemisch von Silbersalzen der Dimethylpimelinsäure und Dimethyladipinsäure, und vielleicht auch noch niederen Homologen derselben zu tun haben.

Um den sicheren Nachweis für das Vorliegen der α,α -Dimethyl-pimelinsäure bzw. -adipinsäure zu erbringen, wurde das Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl in den zugehörigen Ester übergeführt. Derselbe ist, wie zu erwarten war, nicht einheitlich und siedet inkonstant zwischen 120 und 150° unter 16 mm Druck. Erhalten 5,5 g Ester aus 20 g Silbersalz.

Nach den Untersuchungen von Dieckmann¹⁾ gehen

¹⁾ Diese Annalen 317, 27 (1901).

die Ester der Pimelin- und Adipinsäurereihe, nicht aber diejenigen der Glutarsäurereihe beim Erwärmen mit metallischem Natrium in glatter Weise in cyclische β -Ketonsäureester der Hexamethylen- bzw. Pentamethylenreihe über.

Durch Anwendung dieser Reaktion auf das vorliegende Estergemisch war die Bildung des Dimethylcyclohexanon- bzw. Dimethylcyclopentanoncarbonsäureesters zu erwarten, aus denen durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die durch ihren Geruch und die gut krystallisierenden Semicarbazone leicht charakterisierbaren cyclischen Ketone, das 2,2-Dimethylcyclohexanon bzw. 2,2-Dimethylcyclopentanon zu gewinnen sein mußten:

Diese Erwartungen haben sich vollkommen erfüllt. Beim Erwärmen des Estergemisches mit Natrium ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in Toluollösung¹⁾ findet zwischen 90 und 100° eine lebhaftere Reaktion statt, die durch etwa einstündiges Erwärmen auf 120° zu Ende geführt wird. Das Natrium ist alsdann bis auf einen kleinen Rest verbraucht. Der nach dem Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren des Toluols resultierende Ester geht unter 14 mm Druck zwischen 105 und 120° als farbloses, schwach aromatisch riechendes

¹⁾ Bouveault, Bull. Soc. chim. [3] 21, 1019 (1899).

Öl über (2,2 g), das mit Eisenchlorid die für die cyclischen β -Ketonsäureester charakteristische intensiv violette Färbung liefert.

Durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) läßt sich der Ester glatt verseifen. Man erhält ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von intensivem, für das erwartete 2,2-Dimethylcyclohexanon¹⁾ bzw. 2,2-Dimethylcyclopentanon²⁾ charakteristischem Camphergeruch.

Zur genaueren Charakterisierung wurde das Keton in das Semicarbazon übergeführt. Dasselbe bildet sich leicht. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°. Das Semicarbazon des 2,2-Dimethylcyclohexanons³⁾ schmilzt bei 196—197°, dasjenige des 2,2-Dimethylcyclopentanons³⁾ bei 193°, ein Gemisch beider bei 187—188°. Mischungen des erhaltenen Semicarbazons mit einem dieser beiden Semicarbazone weisen keine nennenswerte Schmelzpunktsdepression auf. Es darf damit als bewiesen gelten, daß ein Gemisch der Semicarbazone des 2,2-Dimethylcyclohexanons und 2,2-Dimethylcyclopentanons vorliegt. Verfolgt man den Beweis rückwärts, so ist durch das Ergebnis der Oxydation der sichere Nachweis geliefert, daß bei der Umlagerung des *as*-Dimethylpentamethylenglykols ein Gemisch von 1,1-Methylacetylcyclohexan und 2,2-Dimethylcycloheptanon entsteht.

Um einen annähernden Begriff über das Mengenverhältnis zu gewinnen, in dem diese beiden Pinakoline entstehen, haben wir das Pinakolingemisch mit überschüssigem Natriumhypobromit oxydiert, in der wohl berechtigten Annahme, daß hierbei nur das 1,1-Methylacetylcyclohexan, nicht aber das 2,2-Dimethylcycloheptanon angegriffen wird. Dieses Verfahren liefert gleichzeitig

¹⁾ Meerwein und Unkel, diese Annalen 376, 159 (1910).

²⁾ Blanc, Compt. rend. 142, 1084 (1906).

³⁾ Diese Annalen 376, 160 und 162 (1910).

einen Weg zur Reindarstellung des 2,2-Dimethylcycloheptanons.

6 g Pinakolingemisch wurden mit einer aus 27 g Brom, 20 g Ätznatron und 200 ccm Wasser bereiteten Natriumhypobromitlösung $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad unter kräftigem Turbinieren erhitzt. Es findet eine reichliche Abscheidung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff statt. Die alkalische Oxydationsflüssigkeit, die die gebildete 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure enthält, wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der aus Bromoform und unangegriffenem Pinakolin bestehende Rückstand mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt. Nach eintägigem Stehen wird das gebildete Semicarbazon mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 169°. Erhalten 2,8 g entsprechend ungefähr 2 g Pinakolin. Die Richtigkeit dieser Methode vorausgesetzt, beträgt demnach das Mengenverhältnis des bei der Umlagerung des *as*-Dimethylpentamethylenglykols entstehenden 1,1-Methylacetylcyclohexans zum 2,2-Dimethylcycloheptanon etwa 2:1.

2. *as*-Diphenylpentamethylenglykol,

Die Darstellung verläuft derjenigen des *as*-Diphenyltetramethylenglykols völlig analog. In eine aus 80 g Brombenzol, 150 ccm Äther und 9,6 g Magnesium bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid läßt man eine Auflösung von 20 g 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester¹⁾ (Siedep. 96° bei 16 mm Druck) in 40 ccm Äther unter Kühlung mit Eiswasser langsam eintropfen. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur und

¹⁾ Tarbouriech, Compt. rend. 149, 605 (1909), gibt den Siedepunkt 103° unter 17 mm Druck an.

kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die gebildete Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das *as*-Diphenylpentamethylenglykol als feste Masse, die durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin gereinigt wird. Ausbeute 27 g. Dicke, farblose Prismen vom Schmelzp. 130°.

0,1535 g gaben 0,4539 CO₂ und 0,1100 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₂ O ₂	Gef.
C	80,8	80,6
H	7,8	8,0

Umlagerung des as-Diphenylpentamethylenglykols:

as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd,

Die Wasserabspaltung aus dem Diphenylpentamethylenglykol wird in der beim *as*-Diphenyltetramethylenglykol angegebenen Weise durch Eintragen des fein pulverisierten Glykols in die zehnfache Menge eiskalter konz. Schwefelsäure ausgeführt. Das erhaltene Pinakolin krystallisiert aus Ligroin oder Alkohol in farblosen Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp. 92—94°.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₀ O	Gef.
C	86,4	86,40
H	7,6	7,84

Das Pinakolin reagiert nicht mit Semicarbazid. Bei der mäßigen Oxydation mit Chromsäure zerfällt es glatt in Benzophenon und ein Gemisch leicht löslicher Dicarbonsäuren (Adipinsäure und Glutarsäure). Dieses Verhalten ist nur mit der Annahme eines Diphenylpentamethylenoxyds für das Pinakolin zu vereinigen.

2,5 g Pinakolin, in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 8 g Chromsäure oxydiert, lieferten 1,1 g reines Benzophenon.

C. Pinakone der Fluorenreihe.(Mitbearbeitet von *F. Kremers* und *R. Splittegarb.*)1. *as*-Dimethyldiphenylenglykol,

Zur Erzielung einer guten Ausbeute und eines einheitlichen Produktes ist es zweckmäßig, einen sehr großen Überschuß an Alkylmagnesiumverbindung (etwa 7—8 Mol.) zu verwenden.

Zu einer aus 80 g Jodmethyl, 15 g Magnesium und 150 ccm Äther hergestellten Lösung von Methylmagnesiumjodid läßt man eine konz. ätherische Lösung von 17,5 g Diphenylenglykolsäureäthylester¹⁾ langsam und unter guter Kühlung zutropfen. Die sich zunächst ausscheidende Magnesiumverbindung geht allmählich wieder in Lösung. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur und mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die entstandene Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren das *as*-Diphenyldimethylglykol als farblose krystallinische Masse in nahezu quantitativer Ausbeute (17 g). Durch Krystallisation aus Ligroin oder verdünntem Alkohol erhält man es in großen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 101°. Es ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff.

0,1968 g gaben 0,5754 CO₂ und 0,1243 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	80,0	79,7
H	6,7	7,0

Umlagerung des as-Dimethyldiphenylenglykols:

Die Wasserabspaltung aus dem *as*-Dimethyldiphenylenglykol vollzieht sich glatt beim Eintragen in die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3898 (1906).

zehnfache Menge kalter, konz. Schwefelsäure. Das Glykol geht langsam mit rotgelber Farbe in Lösung. Beim Aufgießen der klaren, eventuell durch Glaswolle filtrierten Lösung auf Eis scheidet sich das Pinakolin direkt in fester Form ab. Aus Alkohol krystallisiert es in langen Nadeln vom Schmelzpt. 89° ; es ist leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol. Im Vakuum destilliert es unzer setzt bei 181° unter 18 mm Druck.

0,2018 g gaben 0,6395 CO_2 und 0,1133 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$	Gef.
C	86,5	86,4
H	6,3	6,3

Als Keton wurde das Pinakolin durch Darstellung eines *Semicarbazons* charakterisiert. Dasselbe bildet sich leicht beim einstündigen Erwärmen des Pinakolins mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Glänzende Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzpt. $254-256^{\circ}$.

Zwischen den beiden für das Pinakolin möglichen Formulierungen eines 9,9-Dimethylphenanthrons (I) oder eines 9,9-Methylacetylfluorens (II),

konnte zugunsten der zweiten Formel entschieden werden, einerseits durch die Oxydation des Pinakolins zur 9,9-Methylfluorencarbonsäure mittelst Natriumhypobromit,

andererseits durch die Spaltung desselben in 9-Methylfluoren (Siedep.₁₈ 157° , Schmelzpt. 42°)¹⁾ und Natrium-

¹⁾ Wislicenus und Deusch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 762 (1902).

acetat beim Erhitzen mit Natronkalk¹⁾ oder alkoholischer Kalilauge:

Das Pinakolin ist ferner verschieden von der vor kurzem von Zincke und Tropp²⁾ aus dem 9,10-Dimethyldioxydihydrophenanthren durch Wasserabspaltung gewonnene Verbindung, für die weiter unten die Formel eines 9,9-Dimethylphenanthrons bewiesen wird.

Oxydation: 1 g des Pinakolins wird mit 200 ccm 10 prozentiger Natriumhypobromitlösung auf dem Wasserbad unter kräftigem Schütteln erwärmt. Nachdem man das abgeschiedene Bromoform durch Ausschütteln mit Äther entfernt hat, wird die entstandene *9,9-Methylfluorencarbonsäure* mit schwefliger Säure ausgefällt. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzpunkt 166°.

0,1151 g gaben 0,3400 CO₂ und 0,0580 H₂O.

0,1869 g verbrauchten 8,3 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	80,4	80,5
H	5,4	5,6
Äquiv.	224	220

2. *as*-Diäthylldiphenylenglykol,

Die Darstellung verläuft derjenigen des *as*-Dimethyldiphenylenglykols analog. Aus 85 g Bromäthyl, 24 g Magnesium, 300 ccm Äther und 21 g Diphenylenglykolsäureäthylester wurden 20 g *as*-Diäthylldiphenylenglykol erhalten. Aus Ligroin krystallisiert dasselbe in farb-

¹⁾ Vgl. Thoerner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1989 (1878). Diese Spaltung tritt so leicht ein, daß es nicht gelingt, das Keton mit Natrium und Alkohol oder Natrium und feuchtem Äther zu dem entsprechenden Alkohol zu reduzieren.

²⁾ Diese Annalen 362, 249 (1903).

losen Nadeln vom Schmelzp. 106° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1587 g gaben 0,4537 CO_2 und 0,1032 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gef.
C	80,6	80,5
H	7,4	7,5

Umlagerung des as-Diäthyldiphenylenglykols:

9,9-Äthylpropionylfluoren,

Das durch Eintragen des Diäthyldiphenylenglykols in die zehnfache Menge kalter konz. Schwefelsäure gewonnene Pinakolin krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 58° . Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1996 g gaben 0,6296 CO_2 und 0,1302 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
C	86,4	86,1
H	7,2	7,3

Das Pinakolin gleicht in seinem Verhalten völlig dem oben beschriebenen Methylacetylfluoren. Es liefert wie dieses leicht ein Semicarbazon, Schmelzp. 236° , und wird beim Erhitzen mit Natronkalk in *9-Äthylfluoren*¹⁾ (Siedep.₁₈ 170° , Schmelzp. 105°) und propionsaures Natrium gespalten. Hierdurch ist für das Pinakolin die Formel eines 9,9-Äthylpropionylfluorens hinreichend bewiesen.

3. *as-Diphenyldiphenylenglykol,*

wird entsprechend den im vorhergehenden beschriebenen Glykolen dargestellt. Durch Eintragen einer gesättigten ätherischen Auflösung von 57 g Diphenylenglykolsäure-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 763 (1902).

äthylester in eine aus 178 g Brombenzol, 30 g Magnesium und 450 ccm Äther bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid erhält man 52 g as-Diphenyldiphenylenglykol, entsprechend 82 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Zur Reinigung wird es nacheinander aus Ligroin und verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 160—162°. Es löst sich leicht in Äther und Eisessig schon in der Kälte, in Ligroin, Benzol, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen.

Auffallend ist die Eigenschaft des Diphenyldiphenylenglykols, die Krystallisationsmittel wie Benzol, Ligroin und vor allen Dingen Tetrachlorkohlenstoff außerordentlich fest zurückzuhalten, so daß ihre völlige Entfernung ohne gleichzeitige Zersetzung des Glykols unmöglich ist. Aus diesem Grunde wird auch der Schmelzpunkt des Glykols je nach dem angewandten Lösungsmittel und der Schnelligkeit der Krystallisation sehr verschieden (zwischen 135 und 162°) gefunden. Die gleiche Eigenschaft zeigt, wenn auch in geringerem Grade, auch das Dimethyldiphenylenglykol. Ein Zusammenkrystallisieren mit dem Lösungsmittel in bestimmten molekularen Verhältnissen konnte jedoch in keinem Falle festgestellt werden.

Das zur Analyse verwendete Präparat war aus Ligroin und verdünntem Alkohol krystallisiert und hierauf längere Zeit im Vakuum bei 100—110° getrocknet.

0,1105 g gaben 0,3494 CO₂ und 0,0562 H₂O.

	Ber für C ₂₆ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	85,7	86,2
H	5,5	6,2

Die Zahlenwerte zeigen, daß auch auf diese Weise eine vollständige Entfernung des Ligroins nicht zu erzielen ist.

Beim Schmelzen, sowie beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt das Diphenyldiphenyl-

glykol, analog dem Benzpinakon¹⁾, in Benzophenon und Fluorenol:

5 g Diphenyldiphenylenglykol werden in 50 ccm 10 prozentiger alkoholischer Kalilauge gelöst. Nach kurzer Einwirkung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende halbfeste Rückstand wird mit Petroläther verrieben und abgesogen. Der Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzp. 150° und erweist sich durch seine hervorragende Sublimationsfähigkeit, die Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure, sowie durch die Oxydation zu Fluorenol als Fluorenol (1,7 g). Die vom Fluorenol abgetrennte petrolätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein Öl (1,8 g), das beim Impfen mit einem Benzophenonkrystall sofort völlig erstarrt.

Eine Probe des Diphenyldiphenylenglykols wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf 210–220° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze konnte in der oben angegebenen Weise leicht Fluorenol und Benzophenon isoliert werden.²⁾

Umlagerung des as-Diphenyldiphenylenglykols:

9,9-Diphenylphenanthron,

Zur Umwandlung in das zugehörige Pinakolin wird das as-Diphenyldiphenylenglykol in die achtfache Menge kalter konz. Schwefelsäure eingetragen, in der es sich langsam mit dunkel rotgelber Farbe auflöst. Beim Aufgießen der durch Glaswolle filtrierten Lösung auf Eis

¹⁾ Thoenner u. Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1473 (1877).

²⁾ Mit Phenylisocyanat liefert das Diphenyldiphenylenglykol kein Urethan, dasselbe wirkt vielmehr lediglich als wasserentziehendes Mittel.

scheidet sich das Pinakolin in fester Form ab. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig erhält man es in farblosen, rosettenartig gruppierten Prismen von rhombischem Habitus. Schmelzp. 197° . Es ist leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

0,1115 g gaben 0,3678 CO_2 und 0,0608 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
C	90,2	90,7
H	5,2	6,0

In konz. Schwefelsäure löst sich das Pinakolin mit rotgelber Farbe, eine Eigenschaft, die auch dem ähnlich gebauten 9,9-Phenylbenzoylfluoren und, wenn auch in schwächerem Maße, dem β -Benzpinakolin zukommt. Diese Erscheinung erinnert an die Farbreaktionen der α,β -unge-sättigten Ketone beim Lösen in konz. Schwefelsäure.¹⁾

Für das Pinakolin war zwischen folgenden drei Formeln

zu entscheiden.

Von diesen ist das Phenylbenzoylfluoren (I) (Schmelzpunkt 172°) bereits von verschiedenen Seiten²⁾ beschrieben und, wie wir uns durch einen direkten Vergleich überzeugten, von dem vorliegenden Pinakolin vollkommen verschieden. Dagegen erwies sich das Pinakolin als identisch mit einer von Werner und Grob³⁾ und kurz darauf von Acree⁴⁾ aus dem Diphenyldioxydihydrophenan-

¹⁾ Stobbe, diese Annalen **370**, 95 (1909).

²⁾ Bull. Soc. chim. [3] **1**, 779 (1889); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2152 (1896); **37**, 2898 (1904).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2903 (1904).

⁴⁾ Am. chem. Journ. **33**, 183 (1905). Werner und Grob geben den Schmelzpunkt zu 194 — 195° , Acree zu 198° an. Ein nach den Angaben der genannten Autoren dargestelltes Präparat schmolz bei 197° und zeigte mit dem aus dem α,β -Diphenyldiphenylenglykol gewonnenen Pinakolin keine Schmelzpunktsdepression.

thren, dem Einwirkungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid auf Phenanthrenchinon, durch Wasserabspaltung gewonnenen Verbindung.

Da dieselbe durch Destillation über Zinkstaub in 9,10-Diphenylphenanthren übergeht, so betrachten sie Werner und Grob als sym-Diphenyldiphenylenäthylenoxyd d. h. als die dem α -Benzpinakolin entsprechende cyclische Verbindung:

Die Entstehung des gleichen Pinakolins aus dem as-Diphenyldiphenylen glykol und dem Diphenyldioxydihydrophenanthren läßt demgegenüber als einzig mögliche Formel für dieses Pinakolin diejenige eines 9,9-Diphenylphenanthrons erscheinen:

Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die von Acree¹⁾ beobachtete Aufspaltung des Pinakolins beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zu einer Monocarbonsäure, der wahrscheinlich folgende Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ zuzuschreiben ist.

In neuerer Zeit haben Zincke und Tropp²⁾ durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Phenanthrenchinon eine Reihe von Pinakonen der allgemeinen Formel

dargestellt und diese durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Pinakoline übergeführt. Dieselben werden von den genannten Autoren einerseits wegen ihres indifferenten Verhaltens gegenüber den bekannten Keton-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Annalen 362, 242 (1908).

reagenzien, andererseits wegen ihrer Umwandlung in 9,10-Dialkylphenanthrene beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure¹⁾ ebenfalls als α -Pinakoline, d. h. als sym-Dialkyldiphenylenäthylenoxyde aufgefaßt. Die völlig analoge Bildungsweise dieser Verbindungen mit derjenigen des 9,9-Diphenylphenanthrons aus dem Diphenyldioxydihydrophenanthren ließ auch in diesen Pinakolinen wahre β -Pinakoline d. h. 9,9-Dialkylphenanthrone vermuten.

Es gelang leicht die Richtigkeit dieser Annahme zu erweisen. Das aus dem Dimethyldioxydihydrophenanthren

nach den Angaben von Zincke und Tropp durch Wasserabspaltung dargestellte Pinakolin wird nämlich beim Schmelzen mit Ätzkali unter Wasseraufnahme glatt zur *o*₁-Isopropyl-*o*-phenylbenzoesäure aufgespalten²⁾:

1,3 g des Pinakolins werden mit 5 g Ätzkali im Nickeltiegel auf 220—240° erhitzt. Die anfangs klare Schmelze scheidet nach kurzer Zeit ein festes Salz ab und erstarrt nach etwa 1/2 stündigem Erhitzen voll-

¹⁾ Diese von Zincke und Tropp als besonders wichtiges Argument für die Äthylenoxydformel dieser Pinakoline geltend gemachte Reaktion ist folgendermaßen zu formulieren:

Sie entspricht vollkommen dem Übergang des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen [Contourier, Ann. chim. phys. [6] 26, 433 (1892)], des β -Benzpinakolins in Tetraphenyläthylen [Delacre, Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref. 769 (1890)] und ähnlichen bei der Reduktion von β -Pinakolinen beobachteten Radikalwanderungen.

²⁾ Diese Spaltung vollzieht sich nicht, wie dies beim 9,9-Diphenylphenanthron der Fall ist, schon beim Kochen mit alkoholischem Kali, was bereits von Zincke und Tropp nachgewiesen und von ihnen als Beweis für die Äthylenoxydformel angesehen worden ist.

ständig. Löst man die Schmelze in wenig heißem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten das *Kaliumsalz* der *o*₁-Isopropyl-*o*-phenylbenzoesäure in atlasglänzenden Nadeln aus. Dasselbe ist in reinem Wasser leicht löslich, löst sich dagegen sehr schwer in mäßig konz. Kalilauge. Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene *o*₁-Isopropyl-*o*-phenylbenzoesäure bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert glänzende Blättchen vom Schmelzp. 104—106°. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin.

0,2104 g gaben 0,6182 CO₂ und 0,1225 H₂O.

0,1929 g verbrauchten 8,00 cem ⁿ/₁₆-Natronlauge.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	80,0	80,1
H	6,7	6,5
Äquiv.	240	241

Die Säure gleicht in ihrem Verhalten, vor allem in bezug auf die charakteristische Schwerlöslichkeit ihres Kaliumsalzes, völlig der zuerst von Fittig und Ostermayer¹⁾ durch Spaltung des Fluorenonen erhaltenen *o*-Phenylbenzoesäure.

II. Aeyclische Pinakone.

(Mitbearbeitet von R. Splittgarb.)

1. *as*-Dimethyldiäthylglykol,

Die für die Darstellung dieses Glykols erforderliche α -Oxyisobuttersäure läßt sich durch Verseifen des nach den Angaben von Bucherer²⁾ dargestellten Acetoncyanhydrins leicht in beliebiger Menge gewinnen. Man reinigt die Säure am besten durch Destillation im Vakuum (Siedep.₁₂ 114°). Die Isolierung der Ester der Oxyisobuttersäure bereitet insofern einige Schwierigkeiten,

¹⁾ Diese Annalen 166, 374 (1873).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1225 (1906).

als dieselben mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind. Der für die folgenden Versuche verwendete α -Oxyisobuttersäuremethylester siedete bei 137° .

Zu einer aus 500 g Bromäthyl, 110 g Magnesium und 1200 ccm Äther bereiteten Lösung von Äthylmagnesiumbromid läßt man unter kräftigem Turbinieren und guter Kühlung mit einer Kältemischung eine Lösung von 140 g α -Oxyisobuttersäureester in 300 ccm Äther langsam eintropfen. Nach 24stündigem Stehen wird die Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die wäßrige Lauge wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht das *as*-Dimethyldiäthylglykol¹⁾ unter 19 mm Druck bei 99 – 101° als farbloses, dickflüssiges Öl über, das auch in der Kältemischung nicht erstarrt. Ausbeute 125 g, entsprechend 72 Proz. der theoretischen Menge. In Wasser ist das Glykol wenig löslich; zur Bildung eines dem Pinakonhydrat entsprechenden krystallinischen Hydrats scheint es nicht befähigt.²⁾ Es besitzt einen schwachen, für die Pinakone charakteristischen, schimmelartigen Geruch; mit Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig.

0,2134 g gaben 0,5125 CO_2 und 0,2384 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	Gef.
C	65,6	65,5
H	12,3	12,6

¹⁾ W. Parry [Journ. chem. Soc. **99**, 1169 (1911)] gibt an: Siedep.₂₀ 100° . In der gleichen Abhandlung beschreibt Parry auch die Synthese des gewöhnlichen Pinakons aus α -Oxyisobuttersäureester und Methylmagnesiumjodid. Ich habe dieselbe Darstellungsmethode bereits früher (diese Annalen **376**, 159 (1910) Anm.) mitgeteilt und im Gegensatz zu Parry eine recht befriedigende Ausbeute (70 Proz.) erhalten.

²⁾ Auch das sym-Dimethyldiäthylglykol liefert kein krystallinisches Hydrat [diese Annalen **185**, 126 (1877)].

*Umlagerung des as-Dimethyldiäthylglykols:**Äthyltertiäramylketon,*

70 g as-Dimethyldiäthylglykol läßt man unter kräftigem Turbinieren in 560 g auf 0° abgekühlte konz. Schwefelsäure eintropfen. Das Glykol geht mit rot-gelber Farbe in Lösung. Man läßt die Lösung noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt dann auf Eis und destilliert das gebildete Pinakolin mit Wasserdampf ab. Bei der nachfolgenden Rektifikation geht das gesamte Pinakolin zwischen 145 und 160° über. Ausbeute 45 g entsprechend 72 Proz. der Theorie.

Zur weiteren Reinigung führt man das Pinakolin in das gut krystallisierende *Semicarbazon* über. Dasselbe bildet sich nur langsam. Erst nach mehrtägigem Stehen, wenn durch Wasser ein sofort erstarrendes Produkt gefällt wird, kann die Semicarbazonbildung als beendet betrachtet werden. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man das Semicarbazon in großen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 98°. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform und kann aus Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin umkrystallisiert werden.

0,1102 g gaben 22,25 cem Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}_3$	Gef.
N	22,7	23,4

Zahlreiche Versuche, durch fraktionierte Krystallisation oder durch Behandlung des Pinakolins mit unzureichenden Mengen Semicarbazid¹⁾ ein *isomeres* Semicarbazon aufzufinden, verliefen völlig ergebnislos. Es

¹⁾ Nach den Untersuchungen von Stewart [Journ. chem. Soc. 87, 185 (1905)] ist die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe in Äthylketonen erheblich geringer als in Methylketonen. Man durfte danach erwarten, daß sich eventuell vorhandenes Methyltertiärhexylketon zuerst mit Semicarbazid verbindet.

scheint demnach die Umlagerung des as-Dimethyldiäthylglykols nur nach einer Richtung hin zu verlaufen.

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Pinakolin bildet ein dünnflüssiges, stark campherartig riechendes Öl vom konstanten Siedep. 150,5—152°; Siedep.₁₁ 40°. Es ist in Wasser wenig löslich, und zwar in kaltem etwas reichlicher als in warmem. Kalt gesättigte Lösungen entmischen sich beim Erwärmen, werden jedoch bei höherer Temperatur wieder klar. Beim Abkühlen treten die gleichen Erscheinungen auf.¹⁾ $d_{20} = 0,8298$.

0,1524 g gaben 0,4178 CO₂ und 0,1707 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₆ O	Gef.
C	75,0	74,8
H	12,5	12,5

Die Entscheidung zwischen den beiden für das Pinakolin möglichen Formeln

konnte auf Grund der Oxydation mittels Natriumhypobromit getroffen werden. Hierbei entsteht in fast quantitativer Ausbeute *Dimethyläthyllessigsäure*:

Daneben bilden sich in reichlicher Menge Tetrabromkohlenstoff und anscheinend auch gebromte Äthanderivate, deren genauere Charakterisierung jedoch nicht gelang.

Das Auftreten einer um *zwei* Kohlenstoffatome ärmeren Säure bei der Oxydation mit Natriumhypo-

¹⁾ Dieses Verhalten scheint unter den Ketonen weit verbreitet zu sein. Bisher wurde an folgenden Ketonen diese interessante Erscheinung eines Minimums der Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur beobachtet: Methyläthylketon, Diäthylketon [vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 458 (1898)], Methylpropylketon, Dipropylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Methyleyclohexanon, Methyleyclohexanon [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2924 (1911)] und Dimethyleyclohexanon.

bromit ist insofern auffallend, als die Oxydationsfähigkeit mit Hypohalogeniten im allgemeinen auf *Methylketone* beschränkt ist.¹⁾

Durch den Abbau zur Dimethyläthyllessigsäure ist für das Pinakolin die Formel eines *Äthyltertiäramylketons* bewiesen.

Dieses Keton ist bereits von verschiedenen Seiten beschrieben worden. Lawrinowitsch²⁾, Herschmann³⁾, sowie Braun und Kittel⁴⁾ erhielten es durch Wasserabspaltung aus dem sym-Dimethyldiäthylglykol, der erstgenannte außerdem auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dimethyläthyllessigsäurechlorid. Die Angaben dieser Autoren über die physikalischen Eigenschaften des Pinakolins: Siedep. 150,5—151,5°, $d_{21} = 0,829$, stimmen mit den von uns beobachteten Werten vorzüglich überein.

Oxydation des Äthyltertiäramylketons zur Dimethyläthyllessigsäure: 16 g des Pinakolins werden mit einer aus 128 g Brom, 80 g Ätznatron und 800 ccm Wasser hergestellten Lösung von Natriumhypobromit unter kräftigem Turbinieren auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion tritt plötzlich mit ziemlicher Heftigkeit ein. Nach etwa einstündigem Erwärmen ist der Pinakolingeruch völlig verschwunden. Nachdem die gebromten Methan- bzw. Äthanderivate durch Ausschütteln mit Äther entfernt worden sind, fällt man die entstandene Säure mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumbisulfit aus. Die sich abscheidende Säure wird mit Äther aufgenommen, zur Reinigung nochmals an Natronlauge gebunden und aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säure wieder abgeschieden. Die so gereinigte Säure

¹⁾ Über anormal verlaufende Oxydationen mit Natriumhypobromit vgl. diese *Annalen* 275, 180 (1893); 327, 143 (1903); *Ber. d. d. chem. Ges.* 26, 2028 (1893).

²⁾ Diese *Annalen* 185, 122 (1877).

³⁾ *Wiener Monatsh.* 14, 233 (1893).

⁴⁾ *Wiener Monatsh.* 27, 803 (1906).

geht fast vollständig zwischen 186—188° als farbloses Öl von schwachem Fettsäuregeruch über. Ausbeute 13 g. Sie erstarrt leicht in fester Kohlensäure und schmilzt dann bei -18°. Diese Zahlen stimmen mit den von verschiedenen Seiten¹⁾ für die Dimethyläthyllessigsäure beobachteten physikalischen Konstanten: Siedep. 185° bis 187°, Schmelzp. -14°, hinreichend genau überein. Durch die Analysen wird das Vorliegen der *Dimethyläthyllessigsäure* bestätigt.

I. 0,1521 g gaben 0,3476 CO₂ und 0,1438 H₂O.

II. 0,1673 g „ 0,3788 CO₂ „ 0,1600 H₂O.

	Ber.	Gef.	
	C ₆ H ₁₂ O ₂	I	II
C	62,1	62,3	61,8
H	10,3	10,6	10,6

Weiterhin wurde das Silbersalz der Säure dargestellt und dessen Silbergehalt bestimmt.

0,1299 g gaben 0,0625 Ag.

	Ber. für C ₆ H ₁₁ O ₂ Ag	Gef.
Ag	48,4	48,1

Die für die Darstellung dieses Glykols erforderliche Methyläthylglykolsäure wurde durch Verseifen des nach den Angaben von Ultée²⁾ aus Methyläthylketon und wasserfreier Blausäure gewonnenen Cyanhydrins erhalten. Die *Methyläthylglykolsäure* destilliert unzersetzt bei 133° bis 134° unter 16 mm Druck. Siedepunkt des *Methylesters* 151,6—152°, des *Äthylesters* 162°.

Zur Darstellung des Trimethyläthylglykols folgt man genau dem beim as-Dimethyldiäthylglykol angegebenen Verfahren. Wegen der größeren Löslichkeit des Trimethyläthylglykols in Wasser ist die Isolierung desselben

¹⁾ Diese Annalen 174, 56 (1874); 185, 127 (1877); Compt. rend. 148, 129 (1909).

²⁾ Rec. 28, 1 (1909).

schwieriger und daher die Ausbeute etwas geringer als beim as-Dimethyldiäthylglykol. Durch Eintragen einer Lösung von 132 g Methyläthylglykolsäuremethylester in 350 ccm Äther in eine aus 568 g Jodmethyl, 96 g Magnesium und 1000 ccm Äther bereitete Lösung von Methylmagnesiumjodid erhält man 74 g reines *Trimethyläthylglykol* vom Siedep. 94—95° unter 21 mm Druck, entsprechend einer Ausbeute von 56 Proz. Das Glykol bildet ein dickflüssiges, farbloses Öl von schwachem, schimmelartigem Geruch. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, jedoch ist es ebensowenig wie das Dimethyldiäthylglykol zur Bildung eines krystallinischen Hydrats befähigt.

0,1615 g gaben 0,3736 CO₂ und 0,1852 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	63,6	63,1
H	12,1	12,7

Umlagerung des Trimethyläthylglykols:

Die Wasserabspaltung aus dem Trimethyläthylglykol wird in der beim as-Dimethyldiäthylglykol angegebenen Weise ausgeführt. Aus 73 g Glykol erhält man 40 g Rohpinakolin vom Siedep. 125—140°. Zur weiteren Reinigung wird es in das Semicarbazon übergeführt, dessen Bildung sehr rasch erfolgt und schon nach eintägigem Stehen mit einem geringen Überschuß an Semicarbazid vollkommen beendet ist. Das *Semicarbazon* wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält es in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 136—138°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

0,0897 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 31° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₁₁ ON ₃	Gef.
N	24,5	24,4

Die Auffindung eines isomeren Semicarbazons ist trotz vieler darauf verwendeter Bemühungen nicht gelungen.

Das aus dem Semicarbazon abgeschiedene Pinakolin bildet ein farbloses, leicht flüchtiges, camphertig riechendes Öl, das völlig konstant bei 130,6° siedet. $d_{20} = 0,8243$.

0,2260 g gaben 0,6123 CO₂ und 0,2540 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₄ O	Gef.
C	73,7	73,9
H	12,3	12,6

Die Entscheidung zwischen den beiden für das Pinakolin in Betracht kommenden Formeln

war nach den vorliegenden physikalischen Daten unschwer zu treffen, da beide Ketone bereits eingehend beschrieben worden sind. Für das auf verschiedenen Wegen gewonnene Äthyltertiärbutylketon (I) wird der Siedepunkt zu 125—126°, die Dichte bei 20° zu 0,811 und der Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 173—174° angegeben.¹⁾ Das Methyltertiärämylketon (II) ist von Wischnegradsky²⁾ aus Dimethyläthylelessigsäurechlorid und Zinkmethyl erhalten worden; es siedet nach seinen Angaben bei 131,5—132,5°, die Dichte beträgt 0,825 bei 21°. Es konnte danach nicht zweifelhaft sein, daß dem vorliegenden Pinakolin die Formel des *Methyltertiärämylketons* zuzuschreiben ist.

Um vollkommen sicher zu sein, wurde das Pinakolin der Oxydation mit Natriumhypobromit unterworfen und hierbei in glatter Weise *Dimethyläthylelessigsäure* erhalten:

Hierdurch ist die Konstitution des Pinakolins einwandfrei bewiesen.

19 g des Pinakolins werden mit einer aus 128 g Brom, 80 g Ätznatron und 800 ccm Wasser bereiteten

¹⁾ Diese Annalen 178, 104 (1874); Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1906 (1900).

²⁾ Diese Annalen 178, 107 (1875).

3. *as*-Dimethyldiphenylglykol,

Dasselbe kann durch Umsetzung von α -Oxyisobuttersäureester mit Phenylmagnesiumbromid leicht und in vorzüglicher Ausbeute erhalten werden. Nachdem die vorliegenden Versuche bereits nahezu abgeschlossen waren, wurden wir auf eine Dissertation von R. Erdmann¹⁾ aufmerksam, der das *as*-Dimethyldiphenylglykol durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzilsäureester dargestellt und auf sein Verhalten bei der Pinakolinumlagerung untersucht hat. Der von uns eingeschlagene Weg, den neuerdings auch W. Parry²⁾ zur Gewinnung des Glykols benutzt hat, scheint leichter zu einem einheitlichen Produkt zu führen. Wir beschränken uns in folgendem auf ganz kurze Angaben.

Aus 11,8 g α -Oxyisobuttersäureester (1 Mol.), 62,8 g Brombenzol (4 Mol.), 9,6 g Magnesium (4 Mol.) und insgesamt 200 ccm Äther erhält man 22 g *as*-Dimethyldiphenylglykol, entsprechend 91 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Aus Ligroin krystallisiert es in feinen Nadeln vom Schmelzp. 91° (Erdmann 92°, Parry 89—89,5°).

*Umlagerung des as-Dimethyldiphenylglykols:**1, 1, 1-Diphenylmethylaceton,*

Die Umlagerung des *as*-Dimethyldiphenylglykols vollzieht sich am glattesten durch Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure, in der sich das Glykol mit dunkel rotgelber Farbe löst. Das durch Aufgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis abgeschiedene Pinakolin

¹⁾ R. Erdmann, Beiträge zur Kenntnis der Pinakone und der Radikalwanderungen bei diesen. Rostock 1910.

²⁾ Journ. chem. Soc. **99**, 1172 (1911).

wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Durchsichtige Blättchen vom Schmelzp. 41° (Erdmann 41°)¹⁾; Siedep. 176° bei 16 mm Druck.

Das Pinakolin ist identisch mit dem von Thoerner und Zincke²⁾ durch Umlagerung des Acetophenonpinakons (sym-Dimethyldiphenylglykols) erhaltenen sogenannten Acetophenonpinakolin:

Seine Konstitution ist von Thoerner und Zincke³⁾ durch die Oxydation zur α, α -Diphenylpropionsäure mittelst Chromsäure bewiesen werden:

Der gleiche Abbau läßt sich, wie wir gefunden haben, weit glatter durch Erwärmen des Pinakolins mit Natriumhypobromitlösung erzielen.

2 g Pinakolin werden mit 80 ccm 5 prozentiger Natriumhypobromitlösung 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei reichliche Abscheidung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff erfolgt. Die aus der alkalischen Lösung mit schwefliger Säure abgeschiedene α, α -Diphenylpropionsäure (1,2 g) krystallisiert aus ver-

¹⁾ Parry (a. a. O.) hat zweifellos das gleiche Pinakolin beim Erhitzen des as-Dimethyldiphenylglykols mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhalten, formuliert es jedoch ohne besonderen Grund als Dimethyldiphenyläthylenoxyd:

Er findet den Schmelzp. $44-45^{\circ}$.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1988 (1878).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1993 (1878).

dünntem Alkohol in farnkrautartig verzweigten Blättchen vom Schmelzp. 174° (Thoerner und Zincke 173°).

as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther,

(Mitbearbeitet von F. Kremers.)

Wie bereits im theoretischen Teil eingehender erörtert, erschien es nicht ausgeschlossen, durch Alkoholabspaltung aus dem *as*-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther zu einem mit dem oben beschriebenen 1,1,1-Diphenylmethylaceton isomeren Pinakolin zu gelangen:

Zur Gewinnung des *as*-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläthers gingen wir aus von der Diphenylbromessigsäure, die durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Benzilsäure leicht zu erhalten ist. Beim Verestern dieser Säure entsteht unter gleichzeitigem Ersatz des außerordentlich reaktionsfähigen Bromatoms durch Methoxyl der Diphenylmethoxyessigester, der in glatter Weise durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid den *as*-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther liefert:

Darstellung der Diphenylbromessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{COOH}$.¹⁾

90 g Benzilsäure werden in 250 ccm Eisessig suspendiert und bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt. Die Benzilsäure verschwindet allmählich, und an ihrer Stelle

¹⁾ Symons und Zincke [diese Annalen 171, 131 (1873)] erhielten beim Bromieren von Diphenylessigsäure ein braunes Harz, in dem jedenfalls die Diphenylbromessigsäure enthalten war, da es beim Kochen mit Wasser Benzilsäure lieferte.

scheidet sich die Diphenylbromessigsäure in harten Krystallen ab. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank wird die Säure abgesogen und mit wenig Eisessig ausgewaschen. Ausbeute 70 g. Durch Krystallisation aus Chloroform-Petroläther erhält man sie in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 133—134°.

0,1652 g gaben 0,3502 CO₂ und 0,0603 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₃ Br	Gef.
C	57,7	57,8
H	3,8	4,1

Das Bromatom der Diphenylbromessigsäure ist auffallend locker gebunden und wird durch Einwirkung von Wasser, Alkohol usw. schon in der Kälte sofort durch die Gruppen OH, OR usw. ersetzt.¹⁾

Der durch Esterifizieren der Diphenylbromessigsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure entstehende

*Diphenylmethoxyessigsäuremethylester*²⁾, (C₆H₅)₂C(OCH₃).COOCH₃, bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedepunkt 191° unter 16 mm Druck. Bei längerem Stehen erstarrt er krystallinisch und schmilzt dann bei 29°. In allen organischen Lösungsmitteln, außer niedrig siedendem Petroläther, ist er sehr leicht löslich.

¹⁾ In der Hoffnung, zu einer bequemen Darstellungsmethode der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen, wurden gleiche Gewichtsteile Diphenylbromessigsäure und Kupferbronze in Toluollösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte annähernd gleiche Teile *Diphenylessigsäure* und *Tetraphenyläthylen*. Die Entstehung des Tetraphenyläthylens erinnert an den Zerfall der α -Brom- β , β -diphenylpropionsäure in HBr, CO₂ und Stilben (Zentralbl. 1905, II, 1023). Der bei der Bildung des Tetraphenyläthylens frei werdende Wasserstoff wird zur Reduktion eines Teiles der Diphenylbromessigsäure zur Diphenylessigsäure verbraucht, so daß der gesamte Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

²⁾ Derselbe ist kürzlich von H. Klinger [diese Annalen 390, 372 (1912)] als nicht erstarrendes Öl vom Siedep.₁₉ 191—192° beschrieben worden.

Zur Darstellung des

as-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläthers,

läßt man zu einer aus 156 g Jodmethyl, 27 g Magnesium und 300 ccm Äther bereiteten Lösung von Methylmagnesiumjodid (3 Mol.) eine Auflösung von 70 g Diphenylmethoxyessigsäuremethylester in 100 ccm Äther unter schwacher Kühlung einfließen. Die entstehende Magnesiumverbindung scheidet sich bisweilen in prachtvollen, großen, durchsichtigen Krystallen aus. Der nach dem Zersetzen derselben und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende *as*-Dimethyldiphenylglykol-monomethyläther siedet unzersetzt bei 181—182° unter 16 mm Druck. Ausbeute 60 g. In reinem Zustande erstarrt der Äther leicht zu farblosen Prismen, die aus wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 45—47°.

0,1656 g gaben 0,4842 CO₂ und 0,1229 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	79,7	79,7
H	7,8	8,3

Durch Eintragen des Äthers in die achtfache Menge eiskalter konz. Schwefelsäure und Aufgießen der dunkel rotgelben Lösung auf Eis erhält man das auch aus dem nichtmethylierten Glykol entstehende 1,1,1-Diphenylmethylaceton vom Schmelzp. 41°.