

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

---

292. Band.

---

Mittheilung aus dem Pharm. Institut und Laboratorium für  
angewandte Chemie der Universität Erlangen.

(Eingelaufen am 28. April 1896.)

---

Untersuchungen in der Kampherreihe;

von *Ernst Beckmann*.

[Vierte Abhandlung<sup>1)</sup>.]

---

Ueber Kampherpinakon.

[Insbesondere mit meinem früheren Privatassistenten Herrn Dr. A. Stock,  
zum Theil auch mit Herrn Cand. chem. M. Gallas u. A. bearbeitet.]

---

Bei der Behandlung von Kampher mit Natrium in ätherischer Lösung und nachfolgender Zersetzung mit Wasser werden nur etwa 5—6 pC. des Ausgangsmaterials an Kampherpinakon<sup>2)</sup> gewonnen. Dasselbe bleibt nach dem Abdestilliren des Kamphers im Wasserdampfstrom als schwerer flüchtig zurück. Durch

---

<sup>1)</sup> Abhandlung 1—3 diese Annalen **250**, 322; **262**, 1 und **289**, 362; vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 418.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 92 und **27**, 2348. M. Gallas, Dissertation, Erlangen 1894. Archiv d. Pharm. 1896. Versuche, Kampherpinakon aus Kampher nach der Methode von Linne-  
mann (Ann. d. Chem. **133**, 26) oder Zagumenni (Jahresber. 1881, 516) darzustellen, hatten negativen Erfolg. Ebenso erfolglos waren Versuche, ein Acetat oder Pinakolin des Kampherpinakons nach der Methode von Paal zu erhalten (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1884; **16**, 636; **17**, 909, 911).

Aufnehmen mit Aether und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol wird es in grossen, wasserklaren Krystallen vom Schmelzp.  $157^{\circ}$  bis  $158^{\circ}$  erhalten. Die Reduction des Kamphers kann auch innerhalb schwerflüchtiger indifferenter Lösungsmittel z. B. Paraffinöl erfolgen; in diesem Falle reichert sich bei wiederholten Reductionen das Pinakon im Lösungsmittel an und krystallisirt nach dem Behandeln mit Wasserdampf schliesslich freiwillig aus.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergibt, dass sich an der Bildung des Reactionsproductes zwei Moleküle Kampher theiligt haben, wie dies eine Entstehung von Pinakon erwarten liess.

Siedemethode. Lösungsmittel: Aether. Constante 21,1.

Gewicht des Aethers	Gewicht der Substanz	Erhöhung	Molekular- gewicht
27,75	0,6325	0,160	299
27,75	1,6045	0,385	315

Der für Kampherpinakon,  $C_{20}H_{34}O_2$ , berechnete Werth beträgt 306.

0,1929 g gaben 0,5537  $CO_2$  und 0,1936  $H_2O$ .

0,2131 g „ 0,6113  $CO_2$  „ 0,2125  $H_2O$ .

Berechnet für		Gefunden	
$C_{20}H_{34}O_2$		I.	II.
C	78,43	78,29	78,25
H	11,11	11,15	11,08

Das Kampherpinakon ist geruchlos und geschmacklos. Es löst sich nicht in Wasser, dagegen in fast allen organischen Lösungsmitteln. Zum Umkrystallisiren wird am zweckmässigsten heisser Alkohol verwendet. Mit Wasserdämpfen ist die Substanz nur wenig flüchtig.

Drehungsvermögen — (M. Gallas).

1. 23 g Pinakon zu 100 g in Benzol gelöst, spec. Gew. d  $20/4 = 0,9089$ , ergab im Laurent'schen Halbschattenapparate eine Drehung

$$\alpha = -5^{\circ} 53', [\alpha]_D = -27^{\circ} 2'.$$

II. Eine Lösung, welche in 100 g 11,62 Pinakon enthält,  $d_{20/4} = 0,8949$ , dreht

$$\alpha = -2^{\circ} 43', [\alpha]_D = -26^{\circ} 8'.$$

Das Pinakon aus Rechts-Kampher zeigt demnach starke Linksdrehung.

Krystallform.

Herr Dr. Wilhelm Ramsay hat bereits vor längerer Zeit auf Veranlassung von Herrn Prof. W. Muthmann die folgende krystallographische Untersuchung ausgeführt, für welche ich ihm auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspreche.

„Krystallsystem: Rhombisch, wahrscheinlich sphenöidisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0,9573 : 1 : 1,1035.$$

Beobachtete Formen:

$$o = (111) P; e = (001) OP; q = (011) P\infty \text{ und } (010) \propto P\infty.$$

Vorherrschend ist die Pyramide; manchmal sind die Flächen dieser Form im Sinne einer sphenöidischen Hemiëdrie ungleich gross ausgebildet; in einzelnen Fällen kommen sogar Krystalle vor, die sehr tetraëderähnlich aussehen und das negative Sphenöid bei weitem vorherrschend, das positive als kleine Abstumpfung der Ecken zeigen (Fig. 1).

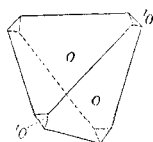


Fig. 1.



Fig. 2.

Im Allgemeinen tritt jedoch die Pyramide mit holoëdrisch ausgebildeten Formen auf, mehr oder weniger von den Flächen der Basis abgestumpft. Das Brachydoma wurde nur an zwei Krystallen beobachtet. Nur an einem wurde das Brachypinakoid wahrgenommen.

Um die wahrscheinlich hemiëdrische Natur der Krystalle festzustellen, wurden sie mit verschiedenen Mitteln geätzt, doch

ohne den gewünschten Erfolg. Nur in einem einzelnen Falle gelang es durch Aetzen mit Alkohol auf der Basis eines Krystalles Aetzrisse zu bekommen. Diese Risse wichen von der Brachydiagonale  $20^{\circ}$  nach links ab und schnitten folglich die Brachy- und Makroaxe im Verhältnisse  $1 : \frac{1}{3}$ . Solche, die Hemiëdrie beweisende Aetzrisse hervorzurufen, gelang bei weiteren Versuchen nicht mehr.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Winkeltabelle.

	Gemessen:	Berechnet:
(111):(1 $\bar{1}$ 1)	$75^{\circ} 25'$	$75^{\circ} 29' 10''$
(111):( $\bar{1}$ 11)	$*71^{\circ} 46'$	—
(111):(11 $\bar{1}$ )	$*64^{\circ} 8'$	—
(001):(011)	$47^{\circ} 57'$	$47^{\circ} 49'$

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene ist das Makropinakoid; durch die Basis tritt die spitze Bisectrix aus, und sieht man durch diese Fläche die beiden optischen Axen genau am Rande des Gesichtsfeldes. Der optische Axenwinkel beträgt in Luft für Natriumlicht  $126^{\circ} 50'$ . Die Doppelbrechung ist schwach:  $\rho < \nu$ .

Von Herrn Prof. R. Fleischer in Erlangen gütigst angestellte physiologische Versuche haben die Substanz als indifferent erwiesen.

1. *Einwirkung von Phenylisocyanat.*

Um die im Pinakon anzunehmenden beiden Hydroxyle nachzuweisen und zu charakterisiren wurde die Substanz mit Phenylisocyanat zunächst bei niedriger dann bei höherer Temperatur behandelt. Dabei zeigte sich, dass selbst bei mehrstündigem Sieden ( $161^{\circ}$ ) Phenylisocyanat das Pinakon unverändert liess. Vierstündiges Erhitzen auf  $210^{\circ}$  lieferte neben Diphenylharnstoff eine in Benzol lösliche Substanz vom Schmelzpunkt  $150^{\circ}$ , welche vielleicht mit dem später (Seite 15) zu erwähnenden Urethan identisch ist.

## 2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Nicht minder widerstandsfähig wie gegen Phenylisocyanat erwies sich das Pinakon gegenüber Essigsäureanhydrid. 18 stündiges Sieden damit hatte eine Veränderung nicht zur Folge und vierstündiges Erhitzen bei 150° liess das Pinakon im Wesentlichen unverändert.

Die auffallende Indifferenz gegenüber Reagentien, welche sonst mit alkoholischem Hydroxyl leicht reagiren, führten zu Parallelversuchen mit Amylenhydrat, welches, wie Pinakon, tertiäres Hydroxyl enthält. Auch hier zeigte sich eine sehr geringe Reactionsfähigkeit gegenüber den erwähnten Reagentien. Phenylisocyanat wirkte viel träger ein, als dies bei primären und secundären Alkoholen oft beobachtet war. Essigsäureanhydrid hatte nach einstündigem Erhitzen und zweitägigem darauffolgenden Stehen noch so wenig auf das Amylenhydrat eingewirkt, dass die beiden Körper grösstentheils durch Fractioniren wieder getrennt werden konnten. Aus dem indifferenten Verhalten gegenüber Phenylisocyanat und Essigsäureanhydrid kann daher nicht mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Hydroxyl geschlossen werden.

Weitere Versuche mit der Substanz waren naturgemäss auch dahin gerichtet, durch Einwirkung geeigneter Agentien Anhydride von der Zusammensetzung eines Pinakolins zu erzeugen. Bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid und ätherischer Salzsäure wurden Producte erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol anscheinend die Zusammensetzung des vermutheten Pinakolins aufwiesen. Erhitzen mit wässrig-alkoholischer Schwefelsäure führte eine Verflüssigung des Pinakons herbei. Durch Fractioniren im Vacuum resultirte ein Rückstand, welcher ebenfalls Krystalle gab, die anscheinend aus einem zweiten Pinakolin bestanden. Der weitere Verlauf der Untersuchung hat aber gezeigt, dass die Reactionen in ganz anderem Sinne verlaufen waren und die erhaltenen Körper keine Pinakoline, sondern ätherartige Verbindungen sind.

Es ist nämlich gelungen mit Hülfe der verschiedensten Agentien, welche bei der Einwirkung auf Hydroxyl Salzsäure abzuspalten vermögen, ein Chlorid zu erzeugen, das seinerseits durch Behandlung mit Methyl- bzw. Aethylalkohol die erwähnten festen Körper zu liefern vermag.

3. *Einwirkung von Säurechloriden und Salzsäure*  
(Chlorpinakonan,  $C_{20}H_{31}Cl$ ).

a. **Phosphoroxychlorid.**

Wird in 3 g mit Eiswasser gekühltes Phosphoroxychlorid allmählich 1 g Kampherpinakon eingetragen, so geht dieses nach einiger Zeit in Lösung. Sodann scheidet sich ein fester, chlorhaltiger Körper vom Schmelzp.  $74-75^{\circ}$  aus.

b. **Acetylchlorid.**

Die gleiche chlorhaltige Substanz kann mittelst Acetylchlorid erhalten werden und zwar eignet sich dieses am besten, um grössere Mengen der Substanz darzustellen. Ein Theil Pinakon wird nach und nach in zwei Theile Acetylchlorid unter Kühlung eingetragen. Löst sich die Substanz zu langsam, so genügt zur Beschleunigung zeitweises Herausnehmen des Gefässes aus der Kühlfüssigkeit. Bisweilen scheidet sich das Reactionsproduct nach einiger Zeit freiwillig aus. Zur sicheren Isolirung wird zweckmässig in viel kaltes Wasser gegossen, mit Aether extrahirt und dieser mit Natriumcarbonatlösung von Salzsäure und Essigsäure befreit. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt die Substanz als ein bald erstarrendes, farbloses Oel. Umkrystallisiren aus Aceton liefert Prismen vom Schmelzp.  $75^{\circ}$ .

c. **Salzsäure.**

Dass der mittelst Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid erhaltene Körper weder den Phosphorsäure- noch den Essigsäurerest enthält und seine Entstehung wesentlich der Bildung von Salzsäure verdankt, geht daraus hervor, dass derselbe aus dem Pinakon auch mittelst dieser allein erhalten werden kann. Sättigt man eine ätherische Lösung des Pinakons mit Salzsäure und schüttelt nach 24 stündigem Stehen mit Soda-

lösung; so hinterbleibt beim Abdunsten der ätherischen Flüssigkeit öliges, bald erstarrendes Chlorid vom Schmelzpt. 75°.

Die Identität der obigen Chloride geht unter anderem bestimmt daraus hervor, dass Gemische derselben den gleichen Schmelzpunkt wie die Gemengtheile aufweisen.

*Molekulargewicht in gefrierendem Benzol.*

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Mol.-Gew. Gefunden
12,5	0,1644	0,218	1,315	302
12,5	0,2845	0,373	2,276	302
12,5	0,4920	0,645	3,936	305

In Uebereinstimmung mit der folgenden Analyse berechnet sich das Molekulargewicht zu 306,5.

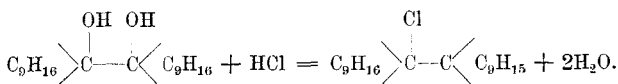
0,2512 g gaben 0,7218 CO<sub>2</sub> und 0,2295 H<sub>2</sub>O.

I. 0,2259 g, mit Natriumäthylat zersetzt, gaben 0,107 AgCl.

II. 0,2744 g, mit Aetzkalk geglüht, gaben 0,1342 AgCl.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> Cl	Gefunden	
		I.	II.
C	78,43	78,38	—
H	10,13	10,15	—
Cl	11,6	11,72	12,1

Die Bildung des Chlorids durch Einwirkung von Salzsäure auf das Pinakon lässt sich, ohne zunächst auf bestimmte Kampherformeln einzugehen, in folgender Weise versinnlichen:



*Drehungsvermögen:*

I. Eine Lösung von 2,9900 g Chlorid in 11,7337 Benzol, d 18/4 = 0,9105, zeigte bei 18° eine Drehung

$$\alpha = + 8^\circ 10', [\alpha]_D = + 44^\circ 10'.$$

II. Eine Lösung von 5,5540 g Chlorid in 7,4855 Benzol, d 18/4 = 0,9436, zeigte bei 18° eine Drehung

$$\alpha = + 18^\circ 42', [\alpha]_D = + 46^\circ 30'.$$

Der Drehungssinn hat sich gegenüber dem Pinakon wieder umgekehrt und stimmt mit demjenigen des zu Grunde liegenden Kamphers überein.

4. *Einwirkung von Bromwasserstoff (Brompinakonon,  $C_{20}H_{31}.Br$ )*

M. Gallas.

Bromwasserstoff liefert ein dem Chlorid analoges Bromid. Beim Einleiten trocknen Bromwasserstoffgases in eine ätherische Lösung von Kampherpinakon findet alsbald unter Erwärmung Ausscheidung von Wasser statt, während sich die anfangs trübe werdende Lösung klärt. Nach Sättigung und 12 stündigem Stehen wird der überschüssige Bromwasserstoff durch Schütteln mit einer Anreicherung von Natriumbicarbonat entfernt und das Bromid mit Aether extrahirt. Dasselbe hinterbleibt beim Abdunsten krystallinisch und liefert beim Umkrystallisiren aus reinem Aceton farblose, gut ausgebildete, prismatische Krystalle vom Schmelzp.  $103^{\circ}$ .

*Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol.*

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
22,2	0,1640	0,106	0,74	357	351
22,2	0,3625	0,230	1,63	354	—
22,2	0,4915	0,321	2,21	345	—

I. 0,2010 g gaben 0,5020  $CO_2$  und 0,1610  $H_2O$ .

II. 0,1296 g „ 0,0678 AgBr.

III. 0,3275 g „ 0,1740 AgBr.

Berechnet für		Gefunden		
	$C_{20}H_{31}Br$	I.	II.	III.
C	68,37	68,11	—	—
H	8,83	8,89	—	—
Br	22,79	—	22,3	22,6

Das chemische Verhalten von Chlorid und Bromid ist hauptsächlich durch die Reactionsfähigkeit des Halogens bedingt, welche sich zur Genüge aus den nachstehend beschriebenen Reactionen ergibt.

5. *Einwirkung von Alkoholen auf die Halogenverbindungen.*A. **Methylalkohol.**1)  $\alpha$ -Methyläther,  $C_{20}H_{31}OCH_3$ , (Methanoxypinakonon).

Versucht man das Chlorid aus Methylalkohol umzukrystallisiren, so wird ein chlorfreier bei  $98^{\circ}$  schmelzender, aus flachen Nadeln



bestehender Körper gewonnen, welcher durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl entstanden gedacht werden kann. Derselbe löst sich nicht in Wasser, dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

*Molekulargewicht* in gefrierendem Benzol (Dr. W. Thiel).

Benzol	Substanz	Erniedrigung	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechnet
17,97	0,1484	0,148	279	302
17,97	0,5532	0,527	291	—

Anhydrid würde verlangen ein Molekül = 288.

*Analyse* (Dr. W. Thiel):

- I. 0,3101 g gaben 0,9505 CO<sub>2</sub> und 0,3176 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2052 g „ 0,6259 CO<sub>2</sub> „ 0,2092 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,2289 g „ 0,2334 H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,2587 g „ 0,7887 CO<sub>2</sub> und 0,2615 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden			
	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> OCH <sub>3</sub>	Anhydrid C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O	I.	II.	III.	IV.
C	83,44	83,33	83,60	83,18	—	83,15
H	11,25	11,11	11,31	11,32	11,33	11,23

Aus den mitgetheilten Daten ist nicht ersichtlich, dass die Substanz wirklich Methyl erhält; ebenso gut könnte das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht sein, wodurch sich die Zusammensetzung eines Anhydrids bezw. Pinakolins ergäbe. Mit Hülfe von Phenylisocyanat ist jedoch der Nachweis eines Methoxyls gelungen.

*Nachweis von Methoxyl durch Phenylisocyanat.*

Erhitzt man mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150° und destillirt das Reactionsproduct (bei dessen Lösen in Aether etwas Diphenylharnstoff zurückblieb) im Wasserdampfströme, so geht ein Oel über, welches zu einem bei 47° schmelzenden Körper erstarrt. Derselbe ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroläther, lässt sich aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in schönen Prismen erhalten und ist identisch mit Methylphenylurethan. Synthetisch dargestelltes Methylphenylurethan ergab völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Der hier zum ersten Male gelieferte Nachweis eines Alkyl-oxyls vermitteltst Phenylisocyanat dürfte der Verallgemeinerung fähig sein.

2)  $\beta$ -Methyläther,  $C_{20}H_{31}OCH_3$ , ( $\beta$ -Methanoxypinakonan). Unter geeigneten Bedingungen lässt sich statt der beschriebenen stabileren  $\alpha$ -Verbindung eine labilere  $\beta$ -Modification erhalten. Methylalkohol wirkt in der Kälte auf das Chlorid nicht ein, wohl aber nach Zugabe von in Methylalkohol gelöstem Natrium.

Zweckmässig löst man das Pinakonchlorid oder Bromid in einem Gemisch von Aether und Methylalkohol, versetzt sodann mit der Lösung des Natriummethylats, fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu und extrahirt mit Aether. Das Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in radial gruppirten Nadelchen vom Schmelzp.  $67^\circ$  erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim  $\alpha$ -Aether.

Molekulargewicht in gefrierendem Benzol (M. Gallas).

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
19,30	0,1410	0,125	0,7305	292	—
19,30	0,2540	0,225	1,3160	292	302
19,30	0,3300	0,294	1,7098	290	—

Analyse (M. Gallas):

I. 0,1635 g gaben 0,4995  $CO_2$  und 0,1670  $H_2O$ .

II. 0,1885 g „ 0,5770  $CO_2$  „ 0,1940  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{20}H_{31}OCH_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	83,44	83,30	83,50
H	11,25	11,46	11,43

Das Methylalkoholat lässt sich auch durch die vereinte Wirkung von Methylalkohol und Zinkstaub ersetzen.

Eine ätherische Lösung von Chlorpinakonan mit Methylalkohol und Zinkstaub versetzt giebt nach kurzer Zeit ein Filtrat, aus dem in obiger Weise  $\beta$ -Methyläther erhalten wird. Durch directes Eindunsten kann ein Uebergang in  $\alpha$ -Methyläther erfolgen.

Eine Umlagerung des  $\beta$ -Methyläthers in die stabilere  $\alpha$ -Modification vollzieht sich sehr leicht durch Erwärmen mit methylalkoholischer Schwefelsäure. 4 g Substanz werden in 130 g Methylalkohol gelöst, mit 30 g verdünnter Schwefelsäure, spec. Gewicht 1,055, versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Umlagerungsproduct aus, und kann der Mutterlauge mit Aether vollständig entzogen werden.

3) *Rückverwandlung beider Aether in das Chlorid.* In ganz analoger Weise wie aus Pinakon, kann aus den beiden Aethern das oben beschriebene Chlorpinakonan erhalten werden. Der Versuch ist mit Acetylchlorid, wie mit Salzsäure ausgeführt worden. Auf diesem Umwege lässt sich die direct nicht mögliche Ueberführung des stabilen  $\alpha$ -Aethers in die labile  $\beta$ -Form verwirklichen. Weiterhin wird daraus die nahe Beziehung beider Aether zum Chlorid ersichtlich. Man wird sofort geneigt sein, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification für stereoisomer zu halten.

4) *Drehungsvermögen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyläthers.* Von besonderem Interesse erschien eine Vergleichung des Drehungsvermögens von Chlorid einerseits und den beiden Methyläthern andererseits. Hier wird nämlich Chlor vom Atomgewicht 35,5 durch das nahezu gleichschwere Methoxyl vom Gewicht 31 ersetzt und falls nach Guye die Belastungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms für das Drehungsvermögen wesentlich massgebend sind, konnte erwartet werden, dass einer der Aether mit dem Chlorid in der Drehung nahe übereinstimme. Auffallender Weise drehen aber beide Methyläther nicht rechts wie das Chlorid, sondern links und zwar in viel bedeutenderem Maasse.

#### I. $\alpha$ -Methyläther.

- 1) 1,0966 g des  $\alpha$ -Aethers in 7,7745 Benzol gelöst,  $d_{20}^{4} = 0,8898$ , drehen bei  $20^{\circ}$

$$\alpha = -8^{\circ} 37', [\alpha]_D = -78^{\circ} 20'.$$

- 2) 4,5316 g des  $\alpha$ -Aethers in 8,0536 Benzol gelöst,  $d_{20}^{4} = 0,9123$ , drehen bei  $20^{\circ}$

$$\alpha = -26^{\circ} 54', [\alpha]_D = -81^{\circ} 48'.$$

II.  $\beta$ -Methyläther.

1,8081 g  $\beta$ -Aether in 8,3394 Benzol gelöst,  $d_{20/4} = 0,8935$ ,  
drehen bei  $20^{\circ}$

$$\alpha = -21^{\circ} 15', [\alpha]_D = -133^{\circ} 30'.$$

## B. Aethylalkohol.

1)  $\alpha$ -Aethyläther,  $C_{20}H_{31}OC_2H_5$ , (Aethanoxypinakonan).  
Der stabilere  $\alpha$ -Aethyläther entsteht aus dem Chlorid bei dem  
Versuche, dasselbe aus Aethylalkohol umzukrystallisiren. Die  
reine Substanz schmilzt bei  $58^{\circ}$  und wird zweckmässig aus  
wässrigem Aceton umkrystallisirt.

Auch aus  $\alpha$ -Methyläther lässt sich die analoge Aethyl-  
verbindung erhalten, indem man 4 g des Methyläthers in 130 g  
Aethylalkohol löst, 30 g verdünnte Schwefelsäure, spec. Gew.  
1,055, zusetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem  
Behandeln mit Sodalösung und Aufnehmen mit Aether verbleibt  
nach dem Verdunsten desselben ein erstarrendes Oel. Durch  
Umkristallisiren aus wässrigem Aceton wird reiner, bei  $58^{\circ}$   
schmelzender  $\alpha$ -Aethyläther gewonnen. Umgekehrt kann der  
Aethyläther durch Erhitzen mit methyl-alkoholischer Schwefel-  
säure in  $\alpha$ -Methyläther zurückverwandelt werden.

Weiterhin entsteht  $\alpha$ -Aethyläther, wenn, wie eingangs  
erwähnt, Pinakon mit wässrig-alkoholischer Schwefelsäure er-  
hitzt wird (siehe weiter unten).

*Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol.*

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
11,5	0,0939	0,128	0,817	319	—
11,5	0,3385	0,465	2,943	316	316
11,5	0,5210	0,703	4,530	322	—

*Molekulargewicht in siedendem Aceton.*

Aceton	Substanz	Erhöhung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
11,5	0,1640	0,075	1,426	314	—
11,5	0,4186	0,192	3,640	313	316
11,5	0,6293	0,292	5,471	309	—

0,2140 g gaben 0,6525 CO<sub>2</sub> und 0,2155 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Anhydrid C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> O	
C	83,55	83,33	83,18
H	11,4	11,11	11,17

*Nachweis von Aethoxyl durch Phenylisocyanat.*

Dass eine Aethoxylverbindung und nicht ein Pinakolin vorlag, wurde in analoger Weise wie beim Methyläther durch Erhitzen mit Phenylisocyanat und nachfolgender Destillation im Wasserdampfströme dargethan. Es ging Phenyläthylurethan über, welches nach dem Erstarren bei 50° schmolz und mit dem synthetisch dargestellten Präparat identisch war.

2) *β-Aethyläther (β-Aethanoxypinakonan)*. Aus dem Chlorid ist auch eine labile *β*-Aethylverbindung erhalten worden und zwar wiederum sowohl durch Natriumäthylat als auch durch Zinkstaub und Alkohol.

a. Eine Lösung von 5 g Chlorid in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 1 g Natrium in Alkohol versetzt. Nach mehrstündigem Stehen, Füllen mit Wasser, Aufnehmen mit Aether, resultirte ein durch Reiben krystallinisch erstarrendes Oel. Beim Krystallisiren aus heissem Aceton entstehen grosse, derbe Prismen vom Schmelzpt. 73°, leicht löslich in Aether, Aceton, Petroläther, Benzol.

b. Bei Zusatz von Zinkstaub zur kalten Lösung des Chlorids in absolutem Alkohol erwärmt sich die Flüssigkeit schwach. Das wie oben nach mehrstündigem Stehen isolirte Reactionproduct stimmt mit dem soeben beschriebenen überein.

0,3561 g gaben 1,0868 CO<sub>2</sub> und 0,3659 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Gefunden
C	83,54	83,24
H	11,39	11,42

Wie bei den Methyläthern wird auch hier die labile Form durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Schwefelsäure in das stabilere Isomere verwandelt. Durch methyl-alkoholische Schwefelsäure entsteht aus beiden Aethyläthern der *α*-Methyläther.

Weiterhin gehen beide Formen des Aethyläthers durch Acetylchlorid oder Salzsäure in das Chlorid vom Schmelzp.  $75^{\circ}$  über, und dadurch ist es möglich, indirect aus der stabilen Form die labile zu erzeugen.

**C. Propyläther. Propanoxyypinakon.**

Der Propyläther konnte nur in einer Modification dargestellt werden.

Durch Erhitzen des Chlorids mit Propylalkohol resultirt ein Oel, welches erst nach mehreren Wochen zu krystallisiren beginnt. Durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Methylalkohol werden farblose Nadeln vom Schmelzp.  $86^{\circ}$  erhalten (M. Gallas).

Dieselbe Substanz wird erhalten, indem man zu einer Lösung des Chlorids oder Bromids in Aether und Propylalkohol eine Lösung von Natrium in Propylalkohol fügt, nach etwa einer Stunde im Dampfstrom den Alkohol abdestillirt und den Propyläther aus dem Rückstande mit Aether extrahirt. Auch Zinkstaub hat zu demselben Körper geführt (M. Gallas).

*Molekulargewicht* in gefrierendem Benzol (M. Gallas).

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
17,0	0,1975	0,180	1,16	322	330
17,0	0,3255	0,295	1,91	324	—

0,1605 g gaben 0,4920  $\text{CO}_2$  und 0,1685  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{OC}_3\text{H}_7$	
C	83,63	83,61
H	11,51	11,66

Die allgemeinen Eigenschaften stimmen mit denen der früheren Aether überein.

In methylalkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, giebt er  $\alpha$ -Methanoxyypinakon vom Schmelzp.  $98^{\circ}$ .

6. *Einwirkung von Silberoxyd, -carbonat und -cyanat auf Pinakonenhydrochlorid und -bromid.*

(*Hydroxylverbindung*,  $C_{20}H_{31}OH$ , *Pinakonanol*.)

Löst man Chlorpinakonan oder das Bromid in Aceton und lässt auf einige Zeit feuchtes Silberoxyd einwirken, so entsteht eine Hydroxylverbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei  $120^{\circ}$  schmilzt. Die Krystalle besitzen ähnlichen Habitus wie diejenigen des Pinakons.

0,3589 g gaben 1,0964  $CO_2$  und 0,3600  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{20}H_{31}OH$	Gefunden
C	83,33	83,31
H	11,11	11,15

Denselben Körper erhält man durch Einwirkung von feuchtem Silbercarbonat oder -cyanat in der Kälte (M. Gallas). Es tritt hier also unter Vermittelung der Silbersalze nur Hydroxyl ein. Weiterhin entsteht die gleiche Hydroxylverbindung, wenn man auf die wasserhaltige Acetonlösung des Chlorids Zinkstaub oder Kalihydrat wirken lässt.

7. *Derivate der Hydroxylverbindung oder des Pinakonanols.*

A. *Phenylcarbaminsäurepinakonylester*

(*Urethan*,  $C_6H_5NHCOOC_{20}H_{31}$ ).

Zum Nachweis des Hydroxyls wurde die Darstellung eines Urethans mit Hülfe von Phenylisocyanat versucht. Molekulare Mengen desselben und der in Rede stehenden Verbindung verflüssigten sich bei gelindem Erwärmen und lieferten nach dem Erkalten eine durchsichtige, amorphe Masse, die nach einigen Stunden krystallinisch wurde. Das Product ist leicht löslich in Aether, Petroläther und Alkohol. Aus einem Gemisch von Aether und Petroläther krystallisirt es in kleinen, undeutlichen Krystallen vom Schmelzp.  $161^{\circ}$ .

0,1676 g gaben 6,00 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 722 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{37}O_2N$	Gefunden
N	3,53	3,87

Beim Erhitzen mit der molekularen Menge Phenylcyanat auf  $100^{\circ}$  während mehrerer Stunden trat Gasentwicklung ein, während gleichzeitig Diphenylharnstoff sich abschied. Dieser wurde beim Destilliren im Wasserdampfströme zusammen mit dem erwähnten Urethan als Rückstand erhalten, während ein Oel überging, welches erstarrt bei  $56^{\circ}$  schmolz und weiter unten als Pinakonen charakterisirt werden wird.

### B. Acetverbindungen (*Aethansäurepinakonylester*).

Gegenüber Essigsäureanhydrid ist die Hydroxylverbindung, ähnlich wie das Pinakon, auffallend beständig. Weder kurzes Erwärmen noch 24stündiges Stehen in der Kälte bewirkten eine Veränderung.

Acetylchlorid liefert nicht eine Acetverbindung, sondern ebenso wie beim Pinakon das bereits beschriebene Chlorid vom Schmelzp.  $75^{\circ}$ . Dagegen führt Eisessig zum Ziele.

#### $\alpha$ -Acetverbindung (*stabil*).

Erwärmt man die Hydroxylverbindung damit nur kurze Zeit, so wird beim Eindunsten eine Acetverbindung vom Schmelzpunkt  $74^{\circ}$  erhalten, die aus warmem Methylalkohol in langen Nadeln krystallisirt.

Die gleiche Verbindung wird auch aus dem Chlorid durch Behandeln mit Eisessig in der Hitze erhalten, wobei Salzsäure entweicht; ebenso entsteht sie aus dem  $\alpha$ -Methyläther.

#### Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
15,9	0,1226	0,132	0,77	292	330
15,9	0,2984	0,305	1,88	308	—
15,9	0,4605	0,475	2,90	305	—

I. 0,2529 g gaben 0,7385  $\text{CO}_2$  und 0,2361  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2650 g „ 0,7772  $\text{CO}_2$  „ 0,2450  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}(\text{COCH}_3)$	Gefunden	
		I.	II.
C	80,00	79,64	79,98
H	10,30	10,36	10,27



*β-Acetverbindung (labil).*

Auch von den Acetverbindungen existirt eine zweite, labile Form. Wird die Hydroxylverbindung in kaltem Eisessig gelöst und einen Tag sich selbst überlassen, so entsteht ein bei 109° schmelzendes Acetat, welches aus Aceton in Prismen krystallisirt.

I. 0,2727 g gaben 0,7928 CO<sub>2</sub> und 0,2539 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2471 g „ 0,7176 CO<sub>2</sub> „ 0,2317 H<sub>2</sub>O.

III. 0,3225 g „ 0,9450 CO<sub>2</sub> „ 0,2995 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O(COCH <sub>3</sub> )	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80,00	79,27	79,20	79,91
H	10,30	10,34	10,40	10,32

Die labile Form des Acetats bildet sich auch, wenn die ätherische Lösung des Chlorpinakonans mit Essigsäure und Zinkstaub versetzt wird.

Durch Erhitzen mit Eisessig geht die labile *β*-Form in die stabile *α*-Form über.

Beide Modificationen können durch Behandeln mit Acetylchlorid in Chlorpinakonan verwandelt werden.

### 8. Kohlenwasserstoff C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> = Pinakonen.

Dem Chlorpinakonan kann Chlorwasserstoff verhältnissmässig leicht entzogen werden, wodurch ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> entsteht; derselbe sei Pinakonen genannt.

Beim Erhitzen des Chlorids mit der sechsfachen Menge Wasser im Rohre während zwei Stunden bei 150—160° entsteht zunächst ein Oel, welches nach dem Entsäuern mit Sodalösung aus Aether krystallisirt.

Erhitzt man eine Benzol- oder Toluollösung des Chlorpinakonans andauernd zum Sieden, so wird unter Entwickeln von Salzsäuregas der gleiche Kohlenwasserstoff gebildet.

Am zweckmässigsten stellt man denselben dar durch dreistündiges Erhitzen des Chlorids mit Sodalösung oder Wasser und Calciumcarbonat bei 130°.

Auch aus Pinakananol entsteht Pinakonen durch mehrstündiges Sieden mit verdünnter Schwefelsäure (1:6), desgleichen aus dem Propyläther, wenn dessen Lösung in Aceton mit etwas verdünnter Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht wird.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Petroläther, Benzol und Aceton, schwer löslich in Methyl- und Aethylalkohol. Aus einer Mischung von Aceton und Alkohol wird dieselbe in federförmigen Krystallen vom Schmelzp. 55—56° erhalten.

*Molekulargewicht* in gefrierendem Benzol.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
18,2	0,1656	0,180	0,910	253	270
0,2084 g gaben 0,6760 CO <sub>2</sub> und 0,2100 H <sub>2</sub> O.					
	Berechnet für			Gefunden	
	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>				
C	88,88			88,4	
H	11,11			11,19	

#### 9. Versuche, den Ammoniakrest für Halogen einzuführen.

*Pinakonen*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> (M. Gallas).

Trocknes Ammoniak wirkte auf die ätherische wie Benzollösung des Chlorids unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht ein.

Benzylamin und Anilin spalteten aus dem in Benzol gelösten Chlorid oder Bromid bei dreistündigem Erhitzen auf 130° Halogenwasserstoff ab. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Aminsalzes und der Entfernung der überschüssigen Basis durch Schütteln mit Schwefelsäure, gab die Benzollösung ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen erstarrte, bei 56° schmolz und sich mit Pinakonen identisch erwies.

Auch die von Rudnew<sup>3)</sup> angegebene Methode der Einwirkung von Silbercyanat auf Chloride der tertiären Alkohole führte zu keinem anderen Ergebniss. Eine Lösung des Chlor-

<sup>3)</sup> Beilstein, zweite Aufl. **1**, 910; dritte Aufl. **1**, 1136.

pinakonans in Aceton gab beim Kochen mit Silbercyanat denselben Kohlenwasserstoff.

Zur Sicherung dieser Ergebnisse wurde die Natur der erhaltenen Substanz durch die Molekulargewichtsbestimmung und Analyse controllirt.

*Molekulargewicht in gefrierendem Benzol.*

Benzol	Substanz	Erniedrigung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
20,1	0,0980	0,096	0,49	252	—
20,1	0,2035	0,202	1,01	250	270
20,1	0,3275	0,325	1,64	250	—

0,1760 g gaben 0,5725 CO<sub>2</sub> und 0,1780 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>	
C	88,88	88,71
H	11,11	11,23

*10. Versuche zur Ueberführung des Pinakonens in gesättigte Körper.*

a. *Addition von Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff.* — Leitet man in eine ätherische Lösung von Pinakonen Chlor- oder Bromwasserstoff ein, so entstehen Chlor- bezw. Brompinakonan, welche mit den mehrfach erhaltenen Substanzen durchaus übereinstimmen.

b. *Addition von Nitroschlorid.* — In eine Lösung von 1 g Pinakonen in 3 ccm Eisessig werden 1½ ccm Amylnitrit eingetragen. Zu dieser gut gekühlten Mischung setzt man nach und nach ein Gemisch von 1 ccm rauchender Salzsäure und 1 ccm Eisessig. Aus der zunächst grüngelben Flüssigkeit scheidet sich ein ebenso gefärbtes, zähflüssiges Oel aus. Dies wird nach dem Abgiessen der nunmehr gelben oberen Flüssigkeit mit wenig Methylalkohol gewaschen, in wenig Chloroform gelöst und unter Reiben mit einem Glasstabe durch Zusatz von Methylalkohol in ein sandiges Pulver verwandelt. Absaugen auf Thon und Krystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform liefert kleine Kryställchen, welche bei 150° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen.

Die Analyse gab annähernd auf den Gehalt von einem Atom Cl stimmende Werthe.

c. *Addition von Brom* (*Dibrompinakonan* =  $C_{21}H_{30}Br_2$ ). — Pinakonen wurde in Petroläther gelöst und mit einer Lösung von Brom in Petroläther versetzt, so lange die Farbe augenblicklich verschwand. Durchschütteln mit Sodalösung und Abdunsten lieferte eine Substanz, die aus Petroläther umkrystallisirt bei  $157^{\circ}$  schmilzt. Dieselbe nimmt weiteres Brom nicht auf. Die Analyse erweist die Aufnahme von einem Molekül Brom.

0,1365 g gaben nach Carius 0,2755 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{30}Br_2$	
Br	37,20	37,03

Um zu prüfen, ob auch der durch Kochen von Kampherpinakon mit alkoholischer Schwefelsäure erhaltene Körper Pinakonen enthalte, wurde dieser in Petrolätherlösung mit Brom behandelt, so lange dieses rasch verschwand. Entsäuern mit Sodalösung und Verdunsten des Petroläthers lieferte einen Rückstand, aus dem jedoch nur Brompinakonan (Schmelzp.  $103^{\circ}$ ) zu erhalten war. Dasselbe ist muthmasslich entstanden durch anfänglich substituierende Wirkung des Broms und Umwandlung von Aethyläther durch Bromwasserstoff.

#### *Reactionen des Dibromids.*

a. *Zinkstaub*. Behandelt man eine Acetonlösung des Dibromids mit Zinkstaub und filtrirt nach halbstündiger Einwirkung ab, versetzt das Filtrat mit Wasser und extrahirt mit Aether, so wird Pinakonen zurückerhalten.

Die beiden Bromatome müssen sich also in Nachbarstellung befunden haben.

b. *Silberhydroxyd*. — Uebergiesst man das Bromid mit Aceton und behandelt mit feuchtem Silberoxyd, so liefert das Abdunsten des Lösungsmittels ein Oel, das beim Reiben erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus warmem Benzol bei  $150^{\circ}$  schmilzt. Der Körper ist schwer löslich in Petroläther, leichter

in Aether und warmem Benzol, leicht löslich in Aceton und Alkohol.

Mangel an Substanz gestattete einstweilen nicht, den Körper zu analysiren und näher zu untersuchen; vermuthlich liegt in demselben ein Pinakonandiol vor.

11. *Einwirkung von Jodwasserstoff — Pinakonon*,  $C_{20}H_{32}$  — (M. Gallas).

a. *Auf Pinakon.* — Das Verhalten des Pinakons gegenüber Jodwasserstoff soll besonders beschrieben werden, da hier ganz andere Erscheinungen zu Tage treten als bei Anwendung von Chlor- und Bromwasserstoff.

Beim Einleiten von Jodwasserstoff in die ätherische Lösung des Pinakons färbt sich diese bald gelb und die Lösung wird trübe. Bei weiterem Einleiten scheidet sich Wasser aus und die überstehende ätherische Lösung wird braun. Nach völliger Sättigung wurde 12 Stunden beiseite gestellt und nach folgeweisem Schütteln mit Lösungen von Natriumbicarbonat und Natriumsulfit der Aether verdunstet. Der ölige Rückstand wurde bald fest und lieferte beim Umkrystallisiren aus Aceton kleine, farblose Krystalle vom Schmelzp.  $98^{\circ}$ .

Dieselben enthalten kein Jod und stellen nach den Ergebnissen der Analyse Pinakonon von der Formel  $C_{20}H_{32}$  dar.

I. 0,1285 g gaben 0,4150  $CO_2$  und 0,1375  $H_2O$ .

II. 0,2040 g „ 0,6595  $CO_2$  „ 0,2175  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{20}H_{32}$	Gefunden	
		I.	II.
C	88,24	88,09	88,18
H	11,76	11,89	11,84

Der Vorgang verläuft wohl so, dass zunächst unter Abspaltung von Wasser Jodpinakonon entsteht und in dieses durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff für das Jodatome Wasserstoff eintritt.

b. *Auf Pinakonen.* — Abweichend von der Einwirkung von Chlor- bzw. Bromwasserstoff liefert Jodwasserstoff auch bei

der Einwirkung auf Pinakonen kein Jodpinakonan, sondern das Pinakonan selbst.

Leitet man nämlich in eine ätherische Lösung von Pinakonen Jodwasserstoff, lässt 12 Stunden einwirken und verfäbrt weiter wie vorhin angegeben, so wird ein bei  $98^{\circ}$  schmelzendes, mit dem vorhin beschriebenen identisches Pinakonan erhalten.

*Reactionen des Pinakonans.* — Pinakonan lagert Halogenwasserstoff nicht an. Brom wirkt auf dasselbe langsamer als auf Pinakonen und unter baldigem Auftreten von Bromwasserstoff. Der Versuch wurde in Tetrachlorkohlenstofflösung vorgenommen. Als Reactionsproduct resultirte nach der Behandlung mit Sodalösung u. s. w. Dibrompinakonan, welches auch durch Addition von Brom zu Pinakonen entsteht. Durch Behandeln mit Zinkstaub wurde das erhaltene Product in Pinakonen zurückverwandelt. Offenbar erzeugt Brom durch Entziehung von Wasserstoff zunächst Pinakonen und lagert sich dann an dieses an.

Nach diesem Verhalten des Pinakonans ist wohl eine Doppelbindung in demselben nicht anzunehmen.

### 12. Oxydations- und Reductionsversuche.

Mangel an Substanz hat es nur zu wenigen Versuchen in dieser Richtung kommen lassen.

Pinakonen mit Chromsäuremischung sechs bis acht Stunden gekocht giebt einen Körper, der beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht und beim Abdunsten als erstarrendes Oel zurückbleibt. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Aether und Petroläther, und schmilzt, aus letzterem umkrystallisirt, bei etwa  $70^{\circ}$ .

Die empirische Zusammensetzung stimmt zur Formel  $C_{20}H_{30}O$ , nach welcher die Addition von einem Atom Sauerstoff stattgefunden haben würde.

0,2663 g gaben 0,8182  $CO_2$  und 0,2512  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{30}O$	
C	83,9	83,9
H	10,5	10,5

Pinakonanol vier Stunden in derselben Weise oxydirt und unter Anwendung von Petroläther wie vorhin weiter behandelt, ergab Krystalle vom Schmelzp.  $109^{\circ}$ . Die Untersuchung des Körpers kann erst weiter geführt werden, wenn mehr Ausgangsmaterial zur Verfügung steht. Augenblicklich soll durch diese Oxydationsversuche nur gezeigt werden, dass die genannten Körper durch Oxydationsmittel keinen tiefgreifenden Zerfall erfahren.

Auch die Indifferenz eines Pinakonanderivates gegen nascenten Wasserstoff lieferte keinen Anhalt für die Annahme einer Doppelbindung in demselben.  $\beta$ -Aethanoxypinakon blieb sowohl bei der Behandlung seiner äthylalkoholischen wie der amylalkoholischen Lösung bei Siedehitze mit Natrium so gut wie unverändert.

Erhitzt man Pinakon in Benzollösung mehrere Tage mit Kaliumnatriumlegirung und schüttelt die abgegossene Benzollösung mit Sodalösung, so geht in diese ein Salz über, aus welchem durch Schwefelsäure oder Salzsäure eine Säure vom Schmelzp.  $104^{\circ}$  erhalten wird. Dieselbe ist noch näher zu untersuchen. Beim Abdunsten des Benzols hinterbleibt ein Oel von borneolartigem Geruch, welches mit der Zeit Krystalle abscheidet, die ebenfalls noch weiter zu prüfen sind.

### 13. Refraktionswerthe.

Um über die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen womöglich auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte Aufschluss zu erhalten, sind vom Pinakonen sowie von einem Pinakonanderivat die molekularen Brechungsvermögen ermittelt worden. Zu den Bestimmungen diente das Pulfrich'sche Refractometer für Natriumlicht.

#### 1. Pinakonen, $C_{20}H_{30}$ , $M = 270$ .

a. rein, bei  $61^{\circ}$  bestimmt.

$$d_{61/4} = 0,93046.$$

$$\text{Ablenkungswinkel } (61^{\circ}) = 36^{\circ} 22',$$

$$n_{Na} = 1,50233.$$

Molekularrefraction berechnet nach der Formel:

$$\frac{(n^2 - 1) \cdot M}{(n^2 + 2) d} = 85,68.$$

Molekularrefraction berechnet nach Conrady <sup>4)</sup>:

$$\begin{array}{rcl} C'_{20} & = & 50,02 \\ H_{30} & = & 31,53 \\ \text{---} & = & 3,41 \\ \hline & & 84,96 \end{array}$$

b. in Benzol gelöst, bei 17,5° bestimmt.

Die Lösung enthielt 4,2127 g C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>

5,2679 g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Dichte des Benzols = d 17,5/4 = 0,8808

Dichte der Lösung = d 17,5/4 = 0,9096

Ablenkungswinkel des Benzols = 36° 12'

Ablenkungswinkel der Lösung = 35° 19'

n<sub>Na</sub> des Benzols = 1,50325

n<sub>Na</sub> der Lösung = 1,50810

Molekularrefraction gefunden = 85,8

berechnet für  $\text{---}$  = 84,96.

## 2. *α*-Aethanoxy-pinakonan, C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, M = 316.

a. rein, bei 61° bestimmt.

d 61/4 = 0,9448.

Ablenkungswinkel = 37° 59'

n<sub>Na</sub> = 1,49326

Molekularrefraction gefunden = 97,24

berechnet für C' <sub>22</sub> = 55,02

H<sub>36</sub> = 37,84

O'' = 1,68

$$\begin{array}{rcl} \text{---} & = & 1,71 \\ \hline & & 96,25 \end{array}$$

b. rein, bei 16° in unterkühltem Zustande bestimmt.

d 16/4 = 0,9736.

Ablenkungswinkel = 34° 50'

n<sub>Na</sub> = 1,51073

Molekularrefraction gefunden = 97,19

berechnet für  $\text{---}$  = 96,25.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 226.



Durch die mitgetheilten Bestimmungen sind selbst für die Annahme von zwei Doppelbindungen im Pinakonen und einer Doppelbindung im Pinakonan die Molekularrefractionen zu hoch gefunden worden.

Kleine Abweichungen in den Atomrefractionen werden durch Multiplication bei der Grösse des Moleküls leicht zu Abweichungen führen, welche die Grösse des Increments für eine Doppelbindung übersteigen. Immerhin sollen die Refractionen auch für die Wasserstofflinien bestimmt werden, sobald der neuere Apparat von Pulfrich zur Verfügung steht.

#### 14. Linkskampher-Pinakon.

Linkskampher liefert die optische Antipode des Kampherpinakons. Die Firma Schimmel & Comp. stellte mir durch freundschaftliche Vermittelung des Herrn Dr. J. Bertram in dankenswerther Weise ein Linksborneol aus Kessoöl zur Verfügung, woraus durch Oxydation mit Salpetersäure Linkskampher mit dem Schmelzpunkte und der Drehungsintensität des gewöhnlichen Kamphers erhalten wurde.

Bei der Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung entstanden etwa 5 pC. Linkskampher-Pinakon. Dasselbe stimmt bis auf das entgegengesetzte optische Verhalten mit dem beschriebenen Kampherpinakon überein (M. Gallas).

0,1650 g gaben 0,4735 CO<sub>2</sub> und 0,1670 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	
C	78,43	78,24
H	11,11	11,24

Molekulargewicht in siedendem Aether.

Aether	Substanz	Erhöhung	pC.	Molekulargewicht	
				Gefunden	Berechnet
13,2	0,1920	0,098	1,45	313	306
13,2	0,3160	0,161	2,39	313	—
13,2	0,3660	0,185	2,77	316	—

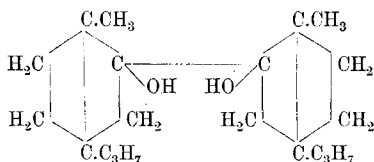
Eine benzolische Lösung, welche in 100 g 23,74 Linkskampher-Pinakon enthält,  $d_{20/4} = 0,9075$ , zeigt die Drehung:

$$d = + 5^{\circ} 40', [\alpha]_D = + 26^{\circ} 31'.$$

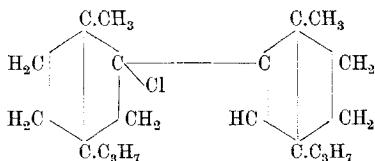
## 15. Theoretisches.

Aus den bisherigen Gesamtergebnissen lässt sich nicht folgern, dass durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus dem Pinakon zwei ähnliche Doppelbindungen entstehen, vielmehr sprechen die Reactionen für die Ausbildung nur einer chemischen Doppelbindung im Pinakonen. Insbesondere haben auch die aus Pinakon gewonnenen Körper nicht in dieses zurückverwandelt werden können.

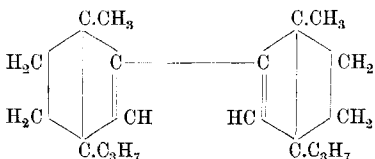
Würde man in Analogie der gewöhnlichen Pinakone das Kamherpinakon in folgender Weise formuliren



so könnte man denken, dass bei der Einwirkung von Salzsäure Ersatz der Hydroxyle durch Chlor stattfände und durch Austritt *eines* Chlors mit dem benachbarten Methylenwasserstoff unter Auftreten einer Doppelbindung das folgende Chlorid hervorginge

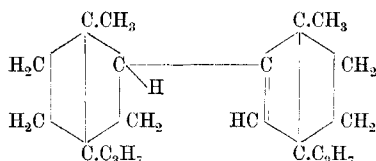


Die Bildung des Pinakonens selbst, welches bereits durch Erhitzen des Chlorids für sich, leichter noch bei Einwirkung von Wasser oder alkalischen Lösungen entsteht, würde dann durch nochmaligen Austritt von Chlor mit Wasserstoff des benachbarten Methylens erfolgen können:



Mit solcher Auffassung des Pinakonens wäre die Molekularrefraction vereinbar, wie erwähnt deutet aber das chemische Verhalten auf Vorhandensein nur einer Doppelbindung. Nur ein Molekül Chlor- bzw. Bromwasserstoff wird angelagert unter Rückbildung des obigen Chlorids bzw. des Bromids. Ebenso wird nur ein Molekül Nitrosochlorid, nur ein Molekül Brom addirt.

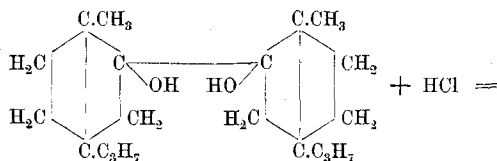
Jodwasserstoff endlich führt nur zwei weitere Wasserstoffatome ein unter Bildung von Pinakonan, welchem kaum die Formel

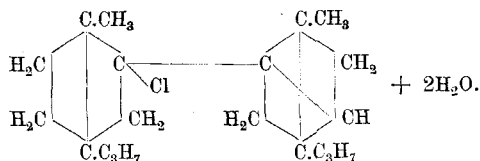


beigelegt werden kann, da Brom sich nicht anlagert, sondern unter Substitution von zwei Atomen Wasserstoff Dibrompinakon bildet.

Mit Wasserstoff im status nascens aus Natrium und Alkohol ist es nicht gelungen, ein Pinakonanderivat weiter zu hydriren. Unter Berücksichtigung dieses chemischen Charakters wird man im Pinakon *eine* Doppelbindung annehmen, das Pinakonan aber als gesättigten Kohlenwasserstoff betrachten.

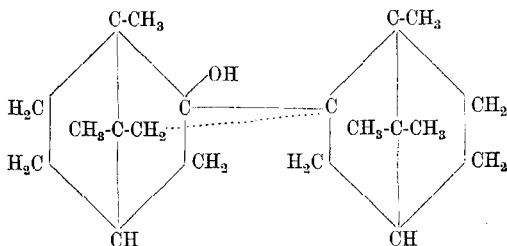
Wie der Uebergang des Pinakons in Chlorpinakonan sich vollzieht und welche Constitutionsformel dem letzteren zuzuschreiben ist, darüber lassen sich leicht mehrere Hypothesen aufstellen. Am einfachsten wäre es vielleicht anzunehmen, dass ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, während das andere mit einem Wasserstoffatome, etwa der Parastelle, austritt. Der Vorgang entspräche der folgenden Formulirung:





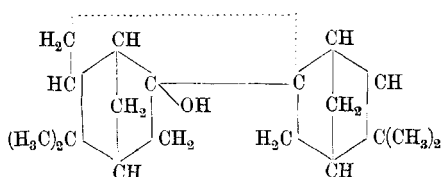
Es wäre aber ebenso gut denkbar, dass die Wasserabspaltung nicht durch Austritt von Hydroxyl mit Methylenwasserstoff stattfindet, sondern auf Kosten von Wasserstoff eines Methyls, wodurch ein neuer beständiger Ring gebildet würde.

Bei der neuen Bredt'schen Formel wäre die durch Punktirung bezeichnete Bindung unter Schliessung zu einem Fünfringe möglich.



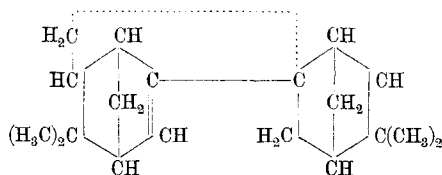
In der Ebene lässt sich dies schwerer einsehen wie am Raummodell.

Auch die Tiemann'sche Formel<sup>5)</sup> gestattet eine solche Ringschliessung:

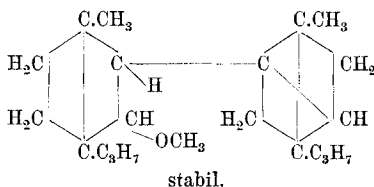
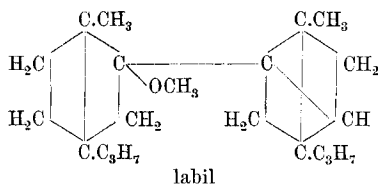


Das zweite Hydroxyl könnte dann mit benachbartem Methylenwasserstoff unter Entstehung einer Doppelbindung und Bildung von Pinakonen austreten:

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1087 (1895).



Besonderes Interesse erheischt noch der Umstand, dass aus dem Chlorid oder Bromid je zwei isomere Alkyl- bzw. Säurederivate erhalten werden können. Es liegt natürlich nahe, an stereoisomere Modificationen zu denken, indessen erscheint es auch möglich die Annahme zu machen, dass bei der Substitution gegen das Halogen zunächst intermediär Chlorwasserstoff austritt und unter dem katalysirenden Einfluss der Mineralsäure dafür Alkohol bzw. Säure sich in verschiedener Weise anlagert. Bei der einen Modification kann Alkyl bzw. Acidyl an dem schon im Pinakon mit dem anderen Kerne verbundenen Kohlenstoffatom vorhanden sein, in der anderen Modification dagegen an der anderen Seite der Doppelbindung. Zum Beispiel:



Bei den Halogenverbindungen dürfte das Halogen wie gewöhnlich an das tertiäre Kohlenstoffatom treten. Nach diesen Darstellungen wird es erklärlich, dass aus den verschiedenen Modificationen der Alkyl- und Acidylverbindung immer dasselbe Halogenproduct zurückerhalten wird.

Aus den beobachteten Drehungsvermögen kann einstweilen kein Anhalt für Formulierungen gewonnen werden, da jedenfalls mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind und man die Wirkung der Atomgruppierung im Ringe noch zu unvollkommen kennt.

Zum Schluss mögen die aus dem Rechtskampher-Pinakon erhaltenen Körper mit ihren Namen, welche in Anlehnung an die Arbeiten A. v. Baeyer's und die Genfer Nomenclatur gebildet sind, aufgeführt werden.

### R-Kampher-

$C_{20}H_{32}$ ,	Pinakonan,	Schmelzp. 98°
$C_{20}H_{30}$ ,	Pinakonen,	Schmelzp. 56°
$C_{20}H_{31}Cl$ ,	Chlorpinakonan,	Schmelzp. 75°
$C_{20}H_{31}Br$ ,	Brompinakonan,	Schmelzp. 67°
$C_{20}H_{31}OH$ ,	Pinakananol,	Schmelzp. 120°
$C_{20}H_{31}OC_2H_5O$ ,	$\alpha$ -Aethansäurepinakonylester,	Schmelzp. 74°
	$\beta$ -Aethansäurepinakonylester,	Schmelzp. 109°
$C_{20}H_{31}OCH_3$ ,	$\alpha$ -Methanoxypinakonan,	Schmelzp. 98°
	$\beta$ -Methanoxypinakonan,	Schmelzp. 67°
$C_{20}H_{31}OC_2H_5$ ,	$\alpha$ -Aethanoxypinakonan,	Schmelzp. 58°
	$\beta$ -Aethanoxypinakonan,	Schmelzp. 73°
$C_{20}H_{31}OC_3H_7$ ,	Propanoxypinakonan,	Schmelzp. 86°
$C_{20}H_{30}Br_2$ ,	Dibrompinakonan,	Schmelzp. 157°
$C_{20}H_{30}(OH)_2$ ,	Pinakonandiol,	Schmelzp. 150°
$C_{20}H_{30}NOCl$ ,	Pinakonennitrosochlorid,	Schmelzp. circa 150°
		unter Zersetzung.

Die Studien über Kamherpinakon werden fortgesetzt. Auch Menthon und andere Ketone sind in den Bereich der Untersuchung gezogen.