

Färbung der Flüssigkeit ein. Nach und nach verwandelt sich das Chinon in einen fast schwarzen Körper, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig Alkohol beim Liegen an der Luft die dunkle Farbe verlor und schön gelb wurde. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich rasch beim Uebergießen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Alkohol. Aus Eisessig lässt sich die gelbe Verbindung umkrystallisiren, man erhält sie so in feinen, gelben Nadelchen, welche erst über 300° schmelzen; in Alkohol, Benzol, Chloroform ist sie nur wenig löslich. Die Analyse ergab:

	I.		II.
C	79.45 pCt.	C	79.01 pCt.
H	4.78 -	H	4.52 -

Demnach hat der Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Reduktionsprodukt aus den Aminderivaten des Chinons und könnte vielleicht ein polymerer Aether des Oxyhydrochinons sein.

Von wässriger Kalilauge wird die Verbindung nicht gelöst, alkoholisches Kali löst sie mit gelber Farbe, beim Kochen wird die Flüssigkeit dunkler, Wasser schlägt den Körper unverändert nieder. Beim Zusammenschmelzen mit Kali entsteht eine schwarze Masse, die, in Wasser unlöslich, allmählig wieder gelb wird. Schwefelsäure löst den Körper mit braungrüner Farbe, starke Salpetersäure fast farblos auf, Wasser fällt aus beiden Lösungen den unveränderten Körper. Acetylchlorid wirkt bei 100° , Essigsäureanhydrid bei $180 - 190^{\circ}$ ein; beide verwandeln die Verbindung in dicke, goldgelbe, hochschmelzende Krystalle.

Diese letztere Reaktion, sowie das Verhalten gegen alkoholisches Kali lassen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen wahrscheinlich erscheinen; unser Material hat aber zu einer weiteren Untersuchung nicht ausgereicht.

164. A. Breuer u. Th. Zincke: Ueber das Verhalten von Benzoyl- und Acetylcarbinol bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Benzoylcarbinol, $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2OH$, besitzt, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hunaeus gefunden hat, stark reducirende Eigenschaften; es verhält sich in dieser Beziehung vollständig wie ein Aldehyd. Ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Lösung, schwefelsaures Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali werden von dem genannten Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch reducirt. Nach vorläufigen, schon früher erwähnten Versuchen verläuft diese Reaktion nicht in einfacher Weise; weder der

zugehörige Alkohol noch die zugehörige Säure konnten unter den Oxydationsprodukten des Carbinols aufgefunden werden; bei Anwendung von Silberlösung erhielten wir nur Bittermandelöl und Benzoëssäure, bei Anwendung von Kupferlösung dagegen eine Säure, welche alle Eigenschaften der Mandelsäure besass.

Die Bildung von Bittermandelöl und Benzoëssäure beansprucht kein besonderes Interesse, sie erklärt sich ohne Schwierigkeit aus der leichten Spaltbarkeit des Carbinols in Bittermandelöl und einen zweiten Körper (HCOH?). Anders ist es mit der Bildung der Mandelsäure. Diese erscheint auf den ersten Blick sehr wenig wahrscheinlich und haben wir es deshalb für angezeigt gehalten, die früheren Versuche in grösserem Maassstabe zu wiederholen, um mit Sicherheit das Vorhandensein der Mandelsäure constatiren zu können. Gleichzeitig haben wir zur Feststellung etwaiger Regelmässigkeiten die Oxydationsversuche auf einen analogen Alkohol, auf das Acetylcarbinol ausgedehnt.

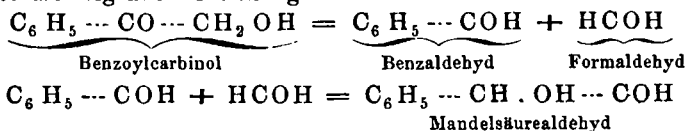
Oxydation von Benzoylcarbinol. Das Carbinol wurde in 60—80 Th. Wasser gelöst, Natronlauge zugefügt und nun so lange eine Lösung von Kupfervitriol zugesetzt, als noch Abscheidung von Kupferoxydul stattfand, wobei gegen Ende der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Die filtrirte, noch alkalische Flüssigkeit gab an Aether ausser geringen Mengen von Harz Nichts ab, enthielt also weder unverändertes Benzoylcarbinol, noch indifferente Oxydationsprodukte. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wiederholt mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet; es hinterblieb eine ölige, feste Theilchen einschliessende Masse. Beim Behandeln derselben mit wenig kaltem Wasser blieben die festen Partikelchen ungelöst, sie konnten am Schmelzpunkt und an der Art zu sublimiren sehr leicht als Benzoëssäure erkannt werden.

Die wässrige, von der ausgeschiedenen Benzoëssäure abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen dicken, farblosen, stark sauren Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure allmählig krystallisirte. Die abgeschiedene Krystallmasse gab nach sorgfältigem Abpressen, Lösen in Wasser und Verdampfen der Lösung schöne, kleine, quadratische Täfelchen, welche bei 115—118° schmolzen und die sich in jeder Beziehung wie Mandelsäure, welche wir zum Vergleich bereitet hatten, verhielten. Der Sicherheit wegen haben wir noch den Methyläther unserer Säure aus dem Silbersalz derselben dargestellt und mit dem Methyläther der Mandelsäure verglichen; wir fanden auch hier völlige Uebereinstimmung. Wir erhielten einen in Alkohol und in Aether sehr leicht löslichen Körper, welcher aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen von 47—49° Schmelzpunkt krystallisirte. Ganz dieselben Eigenschaften zeigte der aus mandelsaurem Silber dargestellte

Methyläther. Die in verschiedene Bücher übergegangene Angabe von Naquet u. Louguinine ¹⁾, der Methyläther schmelze bei 113—114° muss hiernach berichtigt werden.

Die durch Abpressen der Mandelsäure entfernte, ölige Substanz erwies sich bei der weiteren Untersuchung als Benzoylameisensäure. Durch Ausziehen des Papiers mit Aether, Verdampfen desselben, Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle, Ausschütteln mit Aether und längeres Stehenlassen des beim Verdunsten des Aethers hinterbliebenen Rückstandes konnte die Säure als farblose, krystallinische Masse erhalten werde. In ihren Eigenschaften, sowie in den Eigenschaften des Kalisalzes stimmte sie völlig überein mit einer von Claissen aus Benzoylcyamid dargestellten Säure.

Von den drei erwähnten Oxydationsprodukten des Benzoylcarbinols entsteht in weitaus grösster Menge die Mandelsäure; Benzoësäure und Benzoylameisensäure werden nur in geringer Menge erhalten. Die Bildung dieser beiden letzteren Säuren ist ohne Weiteres verständlich, die Benzoylameisensäure muss als das direkte Oxydationsprodukt angesehen werden, die Benzoësäure erklärt sich aus dem Auftreten von Bittermandelöl beim Erwärmen des Carbinols mit verdünnter Natronlauge. Die Mandelsäure kann weder durch einfache Oxydation des betreffenden Alkohols, noch durch Umlagerung der zugehörigen Säure, welche um 2 Mol. Wassertoff ärmer ist, entstanden sein; ihre Bildung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme eines synthetischen Processes nach vorheriger Spaltung des Carbinols, wie es die folgenden Gleichungen ausdrücken:



Der Mandelsäurealdehyd wird dann durch das Kupferoxyd einfach oxydirt.

Der Formaldehyd würde demnach in ähnlicher Weise reagiren, wie der Cyanwasserstoff bei der bekannten Bildungsweise der Oxy-säuren und es ist vielleicht nicht unmöglich, dass bei manchen derartigen Synthesen der Cyanwasserstoff vortheilhaft durch Formaldehyd ersetzt werden kann.

Oxydation des Acetylcarbinols.

Dieser Alkohol ist nicht in reinem Zustande erhalten worden, man kennt nur den von Henry ²⁾ zuerst dargestellten Essigäther, aus welchem durch Verseifen mit Alkali oder Wasser kein Acetylcarbinol

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 301.

²⁾ Diese Berichte V, 966.

gewonnen werden konnte. Auch unsere, vielfach modificirten Versuche, aus dem leicht darstellbaren Essigsäure- oder Benzoësäureäther den Alkohol zu erhalten, sind erfolglos geblieben und haben wir deshalb die Oxydation mit dem Essigsäureäther ausführen müssen. Derselbe eignet sich, da er in Wasser löslich ist, sehr gut zu diesem Zweck; die erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel, dass sich das Acetylcarbinol ganz analog dem Benzoylcarbinol verhält; es giebt bei der Oxydation nicht oder doch nur in geringer Menge die zugehörige Säure — Brenztraubensäure — sondern eine Oxysäure — gewöhnliche Milchsäure. —

Den zu unseren Versuchen nöthigen Essigäther haben wir aus Monochloraceton¹⁾ nach folgender Methode dargestellt: 8 Th. wasserfreies Kaliumacetat wurden mit 20 Th. Alkohol erwärmt und in die heisse Flüssigkeit langsam 5 Th. Monochloraceton eintropfen gelassen. Die Umsetzung geht rasch von statten; man erhitzt noch einige Zeit am umgekehrten Kühler, destillirt den Alkohol theilweise ab und zieht den Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser wiederholt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt eine ölige, braune Flüssigkeit, welche zur Entfernung der noch vorhandenen Salze, im luftverdünnten Raume destillirt werden muss, ehe man sie fraktioniren kann. Man fängt beim Fraktioniren die zwischen 171—175° übergehenden Antheile gesondert auf; gleichzeitig erhält man reichliche Mengen von Essigsäureäthyläther, sowie eine bei 125—135° siedende Flüssigkeit (Mesityloxyd?).

Das essigsäure Acetylcarbinol zeigte die von Henry angegebenen Eigenschaften; es bildete eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von 172—172,5° Siedepunkt, beim Aufbewahren färbte es sich gelblich und nahm eine saure Reaktion an.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe erhalten:

0.1733 g lieferten 0.3288 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser;

0.2103 g lieferten 0.3929 g Kohlensäure und 0.1318 g Wasser;

0.1718 g lieferten 0.3224 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser.

¹⁾ Auch mit Monobromaceton, dessen Darstellung nach Emmerling (diese Berichte VI, 22) leicht gelingen soll, wenn das Aceton vor der Einwirkung des Broms mit Schwefelkohlenstoff verdünnt wird, haben wir Versuche angestellt. Nach unseren Beobachtungen lässt sich der Schwefelkohlenstoff nicht ohne theilweise Zersetzung des Bromacetons abdestilliren; man muss den sich aus der Schwefelkohlenstofflösung abscheidenden Theil durch einen Scheidetrichter trennen, dann wieder Aceton zusetzen, bromiren u. s. w. Zur Ueberführung in Essigäther kann dann wie oben verfahren werden, doch ist die Ausbeute geringer, als die aus dem Chlorderivat.

Durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Monobromaceton glaubt Emmerling das Acetylcarbinol in wässriger Lösung erhalten zu haben und scheint dieses, nach den stark reducirenden Eigenschaften der Flüssigkeit zu urtheilen, auch wirklich der Fall zu sein, doch gelingt es nicht, den Alkohol vom Wasser zu trennen, wahrscheinlich, weil leichte Spaltung in Acet- und Formaldehyd eintritt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	51.74	50.97	51.18	51.72
H	6.79	6.95	6.93	6.89

In ganz ähnlicher Weise lässt sich der Benzoëssäureäther aus 8 Th. Kaliumbenzoat, 20 Th. Alkohol und 4 Th. Monochloraceton darstellen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schüttelt man auch ihn mit Aether aus, entfernt aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natronlauge freie Benzoëssäure, verdunstet den Aether und fraktionirt im luftverdünnten Raume. Aus 80 g Monochloraceton erhält man etwa 50 g Aether. So dargestellt, bildet der Aether eine schwach gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter 80—90 mm Druck bei 200—201°, bei 50—60 mm bei 189—190°, bei gewöhnlichem Luftdruck bei 263—264° kochte; im letzteren Falle unter geringer Zersetzung.

Die Analyse mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom lieferte zu wenig Kohlenstoff (gefunden 64.46 Kohlenstoff und 5.64 Wasserstoff); besser waren die Ergebnisse mit chromsaurem Blei (66.21 pCt. Kohlenstoff und 6.01 pCt. Wasserstoff; 66.22 pCt. Kohlenstoff und 5.94 pCt. Wasserstoff); aber doch nicht so, dass die Substanz als rein angesprochen werden konnte. Die reine Verbindung hat in der That andere Eigenschaften; beim längeren Aufbewahren, wahrscheinlich in Folge der andauernden Kälte, erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche durch Auspressen leicht gereinigt werden kann.

Der Aether bildet dann farblose, lange, dicke Nadeln, welche bei 23.5—24° schmelzen; in Aether, Alkohol u. s. w. ist er leicht löslich, beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb zunächst ein Oel, welches später erstarrt. Im kalten Wasser ist der Aether nur wenig löslich, leichter in heissem; eine heisse, wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet dann lange, farblose Nadeln von dem oben angegebenen Schmelzpunkte aus.

Bei der Analyse erhielten wir die folgenden Resultate:

0.2036 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0.4985 g Kohlensäure und 0.1074 g Wasser;

0.2230 g mit chromsaurem Blei im Mörser gemischt, gaben 0.5537 g Kohlensäure und 0.1290 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	66.77	67.71	67.41
H	5.85	6.4	5.61.

Zur Oxydation haben wir nur den Essigäther benutzt. Derselbe wird in 20 Th. Wasser gelöst, auf 1 Molekül 6 Moleküle Aetznatron, zuvor in Wasser gelöst, zugesetzt und allmählig eine Lösung

von 2 Molekülen schwefelsauren Kupfers hinzugefügt und dann einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit reagierte jetzt noch schwach alkalisch, gab aber auf weiteren Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge keine Fällung von Kupferoxydul. Die Reaktion muss demnach verhältnissmässig glatt verlaufen sein, d. h. aus einem Molekül des Alkohols muss ein Molekül einer einbasichen Säure entstanden sein; Oxydation irgend erheblicher Mengen zu 2 Molekülen einbasischer Säure kaun nicht stattgefunden haben, da sonst grössere Mengen von Aetznatron und Kupfervitriol verbraucht worden wären.

Bei der weiteren Behandlung wurde etwa entstandene Brenztraubensäure unbeachtet gelassen und nur auf Abscheidung der Milchsäure, welche als Hauptprodukt vorausgesetzt werden konnte, gearbeitet. Die mit Thierkohle entfärbte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol ausgezogen und die saure Flüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols mit Zinkoxyd gesättigt. Es gelang leicht, ein Zinksalz in reinem Zustande zu gewinnen; dasselbe stimmte in Ansehen, Eigenschaften und Zusammensetzung vollständig mit dem Zinksalz der Gährungsmilchsäure überein.

0.5068 g verloren bei 130—140° 0.0918 g Wasser = 18.11 pCt.;

0.2075 g wasserfreies Salz lieferte 0.2210 g Kohlensäure, 0.0772 g Wasser und 0.0700 g ZnO;

daraus berechnet sich 29.04 pCt. Kohlenstoff, 4.13 pCt. Wasserstoff und 26.95 pCt. Zn, während milchsaures Zink verlangt: 29.62 pCt. Kohlenstoff, 4.11 pCt. Wasserstoff und 26.74 pCt. Zn;

das krystallisirte Zinklactat enthält 3 Moleküle Wasser = 18.18 pCt., während wir 18.11 pCt. fanden.

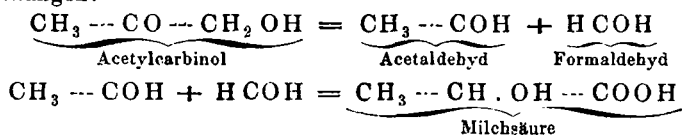
Aus dem Zinksalz wurde dann noch das Calciumsalz dargestellt; auch hier erhielten wir ein Salz, welches alle Eigenschaften des Calciumlactats zeigte.

0.3386 g verloren bei 140° 0.0980 g Wasser = 28.94 pCt.;

Milchsaurer Kalk enthält 5 Moleküle Wasser = 29.22 pCt.;

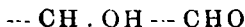
0.2406 g trocknes Salz gaben 0.0621 CaO = 18.43 pCt. Calcium; das milchsaure Salz verlangt 18.35 pCt. Calcium.

Nach diesen Resultaten unterliegt das Vorhandensein von Milchsäure unter den Oxydationsprodukten des Acetylcarbinols keinem Zweifel. Die Bildung derselben muss in ähnlicher Weise erklärt werden, wie oben die der Mandelsäure, nämlich durch die folgenden Gleichungen:



Die Ausbeute bleibt freilich hinter der berechneten zurück, doch entstehen so ansehnliche Mengen von Milchsäure, dass sie als das Hauptprodukt der Oxydation erscheint. Wahrscheinlich wird sich auch Brenztraubensäure bilden, während Oxydation der zuerst sich bildenden Spaltungsprodukte zu Essigsäure und Ameisensäure nur in untergeordnetem Maasse eingetreten sein kann, da andernfalls, wie schon oben bemerkt wurde, grössere Quantitäten von Kupfersalz und Aetznatron hätten verbraucht werden müssen.

Wahrscheinlich werden sich alle Verbindungen, welche die Gruppe $\text{--- CO --- CH}_2\text{ OH}$ enthalten, gegen Kupfersulfat und Alkali wie Acetyl- und Benzoylcarbinol verhalten, sie werden Produkte liefern, welche auch beim Vorhandensein der isomeren Gruppe



hätten entstehen müssen und es wird vorläufig noch schwer halten, beide Gruppen in complicirten Verbindungen zu unterscheiden.¹⁾

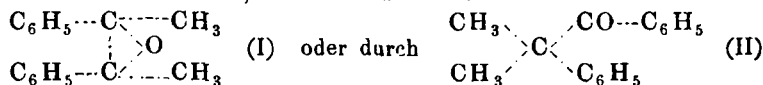
165. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline.

V. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Mittheilung über das β -Pinakolin des Acetophenons, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{--- CO --- CH}_3$, haben wir eines von C. Graebe durch Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff aus Acetophenon erhaltenen, isomeren Körpers Erwähnung gethan; wir hielten es für wahrscheinlich, dass dieser Körper eins der noch theoretisch möglichen Pinakoline sei, also entweder durch:



ausgedrückt werden müsse.

Wir haben den Körper jetzt eingehender studirt, doch ist es nicht gelungen, ihn mit Sicherheit als Pinakolin zu charakterisiren; nur so viel steht fest, dass er der ersteren Formel nicht entsprechen kann,

¹⁾ Es ist nicht unmöglich, dass einige Verbindungen, in denen man zur Zeit ihrer reducirenden Wirkungen wegen die Gruppe $\text{--- CH. OH --- COH}$ annimmt, diese Gruppe gar nicht enthalten, sondern die isomere Gruppe $\text{--- CO --- CH}_2\text{ OH}$. Eine derartige Vermuthung liegt z. B. für die Glucosen sehr nahe. Die reducirenden Wirkungen derselben erklären sich, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, ebenso leicht, wenn man die letztere Gruppe in ihnen annimmt; es wird weiter bei dieser Annahme erklärlich, warum einzelne derjenigen Zuckerarten, welche als Combinationen von 2 Molekülen Glucose angesehen werden müssen, nicht mehr redu-