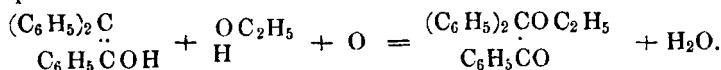


387. H. Biltz: Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat.

(Eingegangen am 6. August.)

Die weitere Untersuchung des vor einigen Jahren von mir in dieser Zeitschrift¹⁾ beschriebenen Triphenylvinylalkohols hat neben andern Resultaten, über die demnächst ausführlich berichtet werden soll, zur Kenntniss einer interessanten Reaction geführt, bei der Hydroxylamin als Oxydationsmittel wirkt. Zwei Beispiele sind bisher für eine solche Oxydationswirkung bekannt geworden, nämlich der von v. Meyer²⁾ beschriebene Uebergang von Anthranol zum Anthrachinon und die von Nietzki und Benckiser³⁾ untersuchte Ueberführung von Croconsäure zum Leuconsäurederivat.

Der von mir bearbeitete Fall ist insofern etwas complicirter, als gleichzeitig mit der Oxydation eine Einwirkung von Aethylalkohol auf den Triphenylvinylalkohol vor sich geht: an die Doppelbindung des Triphenylvinylalkohols lagert sich ein Molekül Aethylalkohol an und die dadurch entstehende secundäre Alkoholgruppe wird durch das Hydroxylaminchlorhydrat zur Ketongruppe oxydirt — also derselbe Oxydationsvorgang als in den beiden bisher bekannten Beispielen.



Die oxydirende Wirkung scheint nicht dem freien Hydroxylamin eigen zu sein, sondern nur seinen Salzen; wenigstens ist bisher kein Beispiel dafür bekannt, dass freies Hydroxylamin einen oxydirenden Einfluss ausübte. Bei der Oxydation geht Hydroxylaminchlorhydrat in Salmiak über.

Zur Durchführung der Reaction werden 2 g Triphenylvinylalkohol mit $3\frac{1}{2}$ g Hydroxylaminchlorhydrat und 30 g wasserfreiem Aethylalkohol während zwölf Stunden gekocht. Das Reactionsproduct wird durch Eingiessen in etwa 300 g Wasser gefällt und aus Alkohol, dem wenig Wasser zugesetzt wird, krystallisirt, wobei ein Einimpfen die Ausscheidung von Krystallen befördert. Es entstehen farblose, wohl ausgebildete Krystalle mit zwei prismatischen Formen (Prisma, Doma) und einem Pinakoïd und Pyramide. Rhombisch. Im Allgemeinen von der Form der Barytkrystalle ($\frac{1}{2}P\infty, \infty P, 0P$). Zwillinge anscheinend nach einer Domenfläche. Austritt einer optischen Achse auf der Pinakoïdfläche. Starke Lichtbrechung.

Diese krystallographisch-optische Untersuchung verdanke ich Hrn. Prof. Dr. Deecke.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 26, 1957 (1893).

²⁾ E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. N. F. 29, 497 (1884).

³⁾ R. Nietzki, Th. Benckiser, diese Berichte 19, 303 (1886).

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_2$.

Procente: C 83.54, H 6.33.

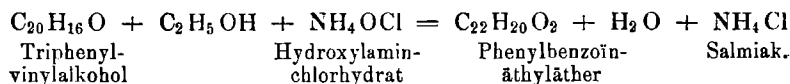
Gef. » » 83.78, 83.30, » 6.63, 6.45.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab die Werthe 345 und 337 statt 316.

Die Substanz ist demnach als Phenylbenzoïnäthyläther anzusehen.

Das Vorhandensein einer Aethoxylgruppe in ihr wurde nach der trefflichen Zeisel'schen¹⁾ Methode erwiesen, wobei ein Gehalt von 14.77 pCt. Aethoxyl gefunden wurde, während der Formel 14.24 pCt. Aethoxyl entsprechen. Dagegen konnte die Carbonylgruppe nicht durch die üblichen Ketonreactionen nachgewiesen werden. Weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Anilin konnten Reactionsproducte erhalten werden. Es kann das nicht Wunder nehmen, da nach Beckmann's²⁾ Untersuchungen das ähnlich zusammengesetzte Benzpinacolin, $C_6H_5CO C(C_6H_5)_2$, ebenfalls kein Oxim bildet; in beiden Körpern ist die Carbonylgruppe einerseits mit Phenyl, andererseits mit einem drei grössere Reste bindenden Kohlenstoffatome verbunden. Wahrscheinlich liegt also ein räumliches Hinderniss vor, das die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe herabsetzt.

Da sich die Carbonylgruppe nicht direct nachweisen lässt, müssen indirecte Beweise ausbelfen. Gegen das Vorhandensein einer secundären Alkoholgruppe an ihrer Stelle spricht einerseits das Resultat der Analysen, ferner der Umstand, dass es nicht gelang, ein Acetylderivat zu gewinnen; hauptsächlich aber der leicht zu führende Beweis, dass bei dem Entstehen des Körpers die zur Oxydation nöthige Menge Sauerstoff vom Hydroxylaminchlorhydrat geliefert wird, wobei eine entsprechende Menge Salmiak sich bildet.



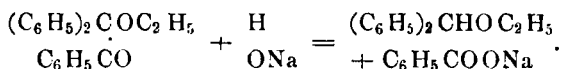
1.5 g Triphenylvinylalkohol werden mit 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 20 g wasserfreiem Alkohol während elf Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung reichlich mit Alkohol verdünnt und das gebildete Chlorammonium mit Platinchlorid gefällt, gesammelt und nach dem Glühen durch Wägung des Platins bestimmt. Dabei wurden 0.5691 g Platin, entsprechend 0.0997 g Ammoniak gewogen, während nach obiger Gleichung der angewandten Menge von 1.5 g Triphenylvinylalkohol 0.535 g Platin und 0.0937 g Ammoniak entsprechen.

¹⁾ Zeisel, Monatsh. 6, 989 (1885).

²⁾ E. Beckmann, Ann. d. Chem. 252, 74.

Vollkommen aufgeklärt wurde die Constitution des Phenylbenzoïn-äthyläthers durch die Spaltung mit Alkali. Beim Kochen mit sehr verdünntem alkoholischem Natron zerfällt er in Benzoëssäure und in Benzhydroläthyläther $(C_6H_5)_2CH \cdot OC_2H_5$. Der Siedepunkt der erhaltenen geringen Menge des zweiten Spaltungsproductes — der Versuch wurde in kleinem Maasstabe angestellt — wurde nach der prächtigen Siwoboloff'schen Methode zu $286-288^0$ bestimmt statt 288^0 ; der Aethoxylgehalt wurde der Formel entsprechend gefunden. Durch Reduction geht der Benzhydroläthyläther in Diphenylmethan, durch Oxydation in Benzophenon über, so dass an der Identität nicht zu zweifeln ist.

Die Spaltung des Phenylbenzoïnäthyläthers geht demgemäss nach folgendem Schema vor sich:



Greifswald, Universitätslaboratorium.

388. H. Biltz:

Ueber eine Aenderung in der Form der Messkolben.

(Eingegangen am 6. August.)

Die übliche Form der Messkolben entspricht nicht ganz dem Zweck, zu dem die Kolben dienen sollen. Wird in ihnen nämlich eine gewisse Menge Substanz zu einem bestimmten Volumen gelöst, so macht das Mischen zu einer homogenen Lösung oft Schwierigkeiten; namentlich dann, wenn sich die Marke, wie es öfters der Fall ist, nahe dem oberen Ende des Kolbenhalses befindet. Die meist nicht grosse, im letzterwähnten Fall oft sehr kleine Luftblase erschwert ein tüchtiges Durchschütteln, so dass es längeren Schüttelns oder eines Umgiessens in einen grösseren Kolben und Zurückgiessens bedarf, ehe die Mischung vollendet ist.

Diesem manchmal recht lästigen Umstand abzuhelpen, hat die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. auf meine Veranlassung Messkolben construiert, die über der Marke und kurz vor dem Halsende eine kugelförmige Erweiterung tragen. Das in dieser befindliche Luftvolumen bildet beim Umschütteln eine grosse Luftblase, die ein inniges Durcheinanderfliessen der einzelnen Flüssigkeitstheile veranlasst. Wird beim Schütteln der Kolben mehrfach gedreht, so dass der Hals bald nach oben, bald nach unten zu stehen kommt, so ist binnen Kurzem eine sichere gleichmässige Mischung erreicht. Beim Auffüllen der Marke bedient man

