

Eine Ausführung der von Zeller und Hüfner am angeführten Orte beschriebenen Darstellungsweise mit Kaliumcarbonat und Wasser ergab reines Glycol, doch stellte ich über die quantitative Ausbeute dieser Reaction keine genaueren Versuche an.

Bonn, Universitätslaboratorium, im März 1876.

134. Wilhelm Thörner: Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Umwandlungsprodukte der aromatischen Ketone sind noch sehr wenig bekannt und namentlich die dem Benzophenon homologen Ketone noch wenig oder gar nicht untersucht. Ein eingehenderes Studium dieser Körper dürfte jedoch von Interesse sein und vielleicht auf die Analogie derselben mit den der Benzoinreihe angehörigen Verbindungen mehr Licht werfen. Ich habe es daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke übernommen das Verhalten des Para-Tolylphenylketons näher zu studiren.

Das zu nachstehenden Versuchen verwandte Para-Tolylphenylketon ist nach der von Kollarits und Merz (diese Ber. VI, 536) zuerst angegebenen Methode dargestellt, wobei eine sehr gute Ausbeute erzielt wurde.

Aus 1 Kilo Benzoesäure,

- $1\frac{1}{2}$ - Toluol,

- $1\frac{1}{2}$ - Phosphorsäure-Anhydrid

erhielt ich

315 Grm. reines krystallisirtes Para-Tolylphenylketon,

417 Grm. flüssiges Tolyphenylketon.

Zuerst habe ich das Para-Tolylphenylketon in der Wärme mit Chlor behandelt. Es tritt dabei das Chlor nur substituierend in die Seitenkette (Methylgruppe) ein, und ich gelangte so zu drei gechlorten Tolyphenylketonen:

Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CH_2Cl$.

- Benzoylbenzylenchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CHCl_2$.

- Benzoylbenzotrichlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CCl_3$.

Das Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CH_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf das Keton bei einer Temperatur von 95—110° C. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absol. Alkohol gereinigt und krystallisirt dann in schönen, weissen Prismen, die den Schmelzpunkt 97—98° C. zeigen. Beim

Versetzen des Alkohols mit wenig Wasser scheidet es sich in schönen, glänzenden, langen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol und heissem Alkohol, etwas schwerer in Aether und kaltem Alkohol. Es sublimirt in schönen, glänzenden, flachen Nadeln von Schmelzpunkt $93-94^{\circ}\text{C}$.

Das Para-Benzoylbenzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \text{--- CO --- C}_6\text{H}_4 \text{--- CHCl}_2$ erhielt ich auf analoge Weise bei einer Temperatur von $120-140^{\circ}\text{C}$. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol krystallisirt es in schönen, grossen, perlmutterglänzenden Blättchen, Schmelzpunkt $94-95^{\circ}\text{C}$. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem. Ist unlöslich in Wasser und wird auch beim Kochen von demselben nicht zersetzt. Es sublimirt in schönen, glänzenden Blättchen, die den Schmelzpunkt $85-86^{\circ}\text{C}$. zeigen.

Das Para-Benzoylbenzotrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \text{--- CO --- C}_6\text{H}_4 \text{--- CCl}_3$ endlich entsteht nach derselben Methode bei einer Erhöhung der Temperatur auf $150-160^{\circ}\text{C}$. Es wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und krystallisirt dann in schönen, kleinen, seidenglänzenden Blättchen, Schmelzpunkt $107-7\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. Es ist im Wasser unlöslich, wird jedoch beim Kochen desselben allmählig durch Austausch der 3 Chloratome gegen 2 Mol. Wasser in Zincke's Para-Benzoylbenzoësäure und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Beim Erhitzen desselben mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180°C . geht diese Umsetzung leicht und vollständig von Statten.

Mit dem Studium der durch Doppelzersetzung aus diesen gechlorten Para-Tolyphenylketonen entstehenden Produkte, bin ich augenblicklich noch beschäftigt und werde ich demnächst meine Resultate der Gesellschaft vorlegen.

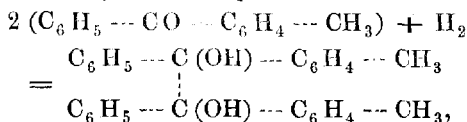
Mehr Interesse wie die Substitutionsprodukte schien mir ein näheres Studium der Reductionsprodukte des Para-Tolyphenylketons zu bieten, da zu erwarten war, dass hier analoge Verbindungen auftreten würden, wie sie Linnemann (Ann. Chem. 133, 1) bei Behandlung des Benzophenons mit nascirendem Wasserstoff erhalten.

Natriumamalgam so wie auch metall. Natrium scheinen jedoch gar nicht, oder doch nur sehr langsam, reducirend auf das Para-Tolyphenylketon einzuwirken, denn nach circa vierwöchentlicher Behandlung mit diesen Reagentien konnte ich noch kein charakterisirtes Umsetzungsprodukt daraus isoliren.

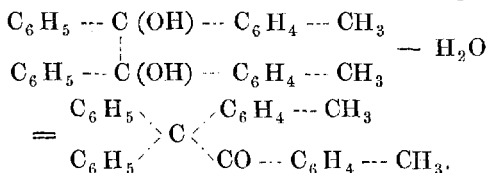
Von besserem Erfolge war jedoch der Versuch das Keton in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure zu reduciren. Es schieden sich hierbei in der Wärme aus der anfangs ganz klaren Flüssig-

keit schon nach verhältnissmässig kurzer Einwirkung zwei auffallend von einander verschiedene Körper aus. Der eine dieser Körper bildet sich sehr rasch, der andere erst nach längerer Andauer der Einwirkung.

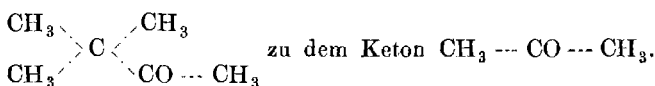
Aufangs hielt ich den sich zuerst und leicht bildenden Körper für das dem Tolylyphenylketon entsprechende Pinakon:



welches dann nachher durch die wasserentziehende Wirkung des sich mehr und mehr bildenden Zinkchlorids in den sich später ausscheidenden Körper, in das entsprechende Pinakolin, übergeführt würde:



Zahlreich angestellte Verbrennungen lehrten jedoch, dass hier zwei isomere Körper von der empirischen Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$ vorlagen, die zu dem Tolylyphenylketon in demselben Verhältniss stehen, wie das Pinakolin



Unter geeigneten Bedingungen kann man nach Belieben den sich leicht und schnell bildenden Körper, den ich vorläufig α -Pinakolin, oder den erst nach längerer Einwirkung entstehenden Körper, den ich vorläufig β -Pinakolin nennen will, in weitaus grösserer Menge darstellen.

Das α -Pinakolin bildet sich leicht und fast in quantitativer Menge, wenn man mit einer sehr verdünnten Lösung des Ketons in 75procentigen Alkohol arbeitet, und für eine lebhaftete Wasserstoffentwicklung Sorge trägt. Nachdem man circa 1 Stunde lang im Kochen erhalten, filtrirt man die ausgeschiedenen Krystallnadeln ab, löst in kochendem Alkohol und filtrirt durch ein Heisswasserfilter. Beim Erkalten scheiden sich schneeweisse, mikroskopische Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren rein sind und bei $214 - 215^\circ \text{C}$. schmelzen.

Uebergiesst man jedoch das Para-Tolylyphenylketon mit wenig absol. Alkohol (so dass auch beim Erwärmen noch nicht alles Keton gelöst wird) setzt Zink und Salzsäure zu und erwärmt auf dem Sandbade, so tritt erst nach längerer Zeit eine sichtbare Einwirkung ein,

und das sich jetzt bildende β -Pinakolin überzieht in kleinen Würfeln das Zink. Nach circa 4 Tagen unterbricht man die Operation, löst den Krystallüberzug in kochenden Alkohol und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheiden sich schön ausgebildete, das Licht stark brechende, quadratische Tafeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren rein sind und den Schmelzpunkt $136 - 137^{\circ}$ C. zeigen. Beim Trocknen werden diese farblosen Krystalle trübe und längere Zeit dem Licht ausgesetzt, nehmen sie eine gelbliche Färbung an.

Beide Pinakoline sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol und heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Ob hier nur eine physikalische Isomerie vorliegt, oder ob die Körper eine wirklich chemisch verschiedene Constitution haben, werden die Versuche, mit denen ich gerade beschäftigt bin, hoffentlich aufklären. Es ist möglich, dass der sich zuerst und rasch bildende Körper (des α -Pinakolin) zu dem entsprechenden Pinakon noch in näherer Verwandtschaft steht und hieraus dann bei fortgesetzter Einwirkung des Reductionsmittels durch eine innere molekulare Umlagerung der zweite Körper (das β -Pinakolin) entsteht. Meine Resultate werde ich demnächst der Gesellschaft mittheilen.

135. Hübner: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. März.)

In Beziehung auf die bildliche Darstellung in meiner Abhandlung (diese Berichte IX, 161) muss ich bemerken, um unnöthigen Widerlegungen dieser Darstellung vorzubeugen, dass sie nicht, wie ich irrtümlich glaubte, meine Anschauung klar wiederzugeben vermag. Eine genaue Auseinandersetzung der Sache verschiebe ich auf spätere Zeit.

Göttingen, den 22. März 1876.

136. Constantin Cunceler: Ueber Borsäureallyläther.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. März.)

Da sich das Bor bisher fast durchgängig als dreiwertbiges Element erwiesen hat, so dürfte die Untersuchung, ob sich vielleicht Verbindungen desselben mit der theils ein-, theils dreiwertbig auftretenden Gruppe $C_3 H_5$ darstellen lassen, nicht ohne Interesse sein. Die Theorie stellt uns zwei derselben in Aussicht, ein „Borallyl“