

product des Eiweisses ein Dihydrooxypyridin vor uns. Es ist damit zum ersten Male der Nachweis geliefert, dass in die Constitution des Eiweissmoleküls auch der Pyridinring eintritt. Auf die wichtige theoretische Bedeutung dieses Nachweises, z. B. mit Bezug auf die Bildung der meisten Alkaloide, die ja zum grössten Theile Pyridinderivate sind, aus Eiweiss, bedarf es hier wohl nur eines Hinweises.

318. O. Lohse: Versuche der Combination von Benzophenonchlorid mit Benzol und Toluol und über Tetraphenyläthylen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit theilt Hr. K. Weisse mit¹⁾, dass sich durch Aluminiumchloridsynthesen das Triphenylcarbinolchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ mit Benzol, Toluol oder Anisol nicht zu höheren Molekülen kombiniren lässt, die nach dem Typus Tetraphenylmethan aufgebaut wären.

Wie ich fand, giebt das Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$, welches man bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol oder Toluol behandelt, ebenfalls keine Methanderivate, in denen vier grössere Gruppen für den Wasserstoff des Methans eingetreten wären, sondern es lassen sich in den Endproducten nur Triphenylmethan, Triphenylcarbinol u. s. w. nachweisen²⁾. Kekulé und Franchimont haben seiner Zeit³⁾ diese Reaction untersucht, sind aber, soweit mir bekannt ist, zu keinen Veröffentlichungen über dieselbe geschritten.

Wendet man an Stelle von Aluminiumchlorid Zinkstaub zur Synthese an, so erhält man zwar complicirtere Moleküle, dieselben tragen aber den Typus Tetraphenyläthylen und entstehen aus zwei Molekülen Benzophenonchlorid, indem sich Benzol und Toluol an der Reaction nicht betheiligen.

Man trägt in ein Gemisch von Benzophenonchlorid und einem grossen Ueberschusse von Toluol Zinkstaub in kleinen Portionen ein, solange noch Erwärmung stattfindet. Hierauf filtrirt man das Toluol ab, kocht den Zinkstaub zuerst mit Benzol, dann mit Aether aus und stellt die drei Lösungen zur Krystallisation auf. Es krystallisiren nach geeigneter Abdunstung der Lösungsmittel bald weisse Flocken in Mengen aus, die vereinigt werden und sich in drei Körper trennen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1402.

²⁾ s. Dissertation Greifswald.

³⁾ Diese Berichte 5, 2, 906.

Der erste Körper, welcher in Aceton viel schwerer löslich ist, als die anderen, fällt aus Aceton in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 221° aus und ist Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 93.97, H 6.03.

Gef. » » 93.56, » 6.30.

Die beiden anderen Körper lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol trennen. Der in Alkohol etwas schwerer lösliche Körper schmilzt bei 180° und ist β -Benzpinakolin, welches schon von C. Paal¹⁾ und Anderen früher dargestellt worden ist.



Molekulargewicht: Ber. 348. Gef. 338.8.

Analyse: Ber. Procente: C 89.66, H 5.75, O 4.59.

Gef. » » 89.43, » 6.04, » 4.53.

Er zerfällt beim Kochen mit 20procentiger alkoholischer Kalilauge in Triphenylmethan und Benzoësäure, welche scharf nachgewiesen werden konnten, und ist somit identisch mit dem von Paal nachgewiesenen β -Benzpinacolin.

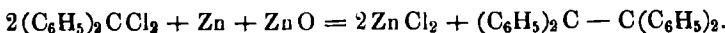
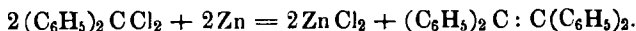
Der in Alkohol leichter lösliche Körper schmilzt bei 165° und ist das ebenfalls von Paal beschriebene Gemenge von α - und β -Benzpinacolin, welches einen constanten Schmelzpunkt zeigt.

Molekulargewicht: Ber. 348. Gef. 346–359.

Analyse: Ber. Procente: C 89.66, H 5.75, O 4.59.

Gef. » » 90.2, » 6.14, » 3.66.

Die Reaction verläuft nach diesen Ergebnissen offenbar wie folgt:



(α -Benzpinakolin.)

Während der Reaction lagert sich ein Theil der α -Modification in die β -Modification um, was nach den Angaben Paal's durch Chlorzinklösung geschieht²⁾. Zu bemerken ist, dass die beiden Benzpinakoline vor der Analyse von Chlorzink sorgfältig befreit werden müssen, was durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht zu bewerkstelligen ist.

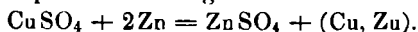
Nimmt man für Toluol das Benzol, so verläuft die Reaction nur träge und die Ausbeute ist gering, dagegen ist Aether sehr geeignet, die Reaction zu beschleunigen.

Der Gedanke lag nahe, aus dieser soeben beschriebenen Reaction eine bequeme Darstellungsmethode für Tetraphenyläthylen zu gewinnen, denn, wenn der Sauerstoff ausgeschlossen wird, kann nur dieses ent-

¹⁾ Diese Berichte 17, 912.

²⁾ a. a. O.

stehen. Durch Hrn. Geh.-Rath Limpricht wurde ich auf eine Darstellungsmethode für reinen, mit Kupfer gemengten Zinkstaub aufmerksam gemacht, welche darin besteht, dass man in eine verdünnte, schwach saure Lösung von Kupfersulfat langsam zwei Moleküle Zinkstaub für jedes Kupferatom einträgt



Auf diese Weise dargestellter Kupferzinkstaub wurde in die ätherische Lösung von Benzophenonchlorid eingetragen und ein wenig ätherische Salzsäure zugesetzt. Beim Erwärmen am Rückflusskühler tritt Reaction ein und in der That entsteht Tetraphenyläthylen neben den Benzpinakolinen, die stets, je nach der Güte des Kupferzinkstaubes, beigemischt sind und deren Entstehung die Reaction beschleunigt, während diese nur sehr langsam verläuft, wenn sie ganz ausgeschlossen sind.

In der That ist es also möglich, auf diese Weise Tetraphenyläthylen darzustellen, ohne die Methode von Behr¹⁾ anwenden zu müssen, bei der fein vertheiltes Silber zu benutzen ist.

319. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$ -Fettester.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Durch Addition von Natriumacet- und Natriummalonestern zu $\Delta^{\alpha\beta}$ -Fettestern ist früher²⁾ eine ergiebige Methode zum Aufbau von mehrbasischen Säuren höherer Kohlenstoffreihen angegeben, und es schien von Interesse, dieses Verfahren durch Ermittlung einer Methode, um Alkyl und Wasserstoff zu addiren, zu ergänzen. Dieses Ziel erreicht man durch längeres Digeriren des ungesättigten Esters mit Alkyljodid und Zink.

Auf diese Weise sind z. B. aus Fumaräthylester und Aethyljodid der bei 230°—231° (T. in D.) siedende Aethylbernsteinester, aus Acetylendicarbonester und Aethyljodid der bei 122°—123° (Druck 15 mm) siedende Aethylfumarester gewonnen. Aus Citraconäthylester und Aethyljodid konnte das Additionsproduct im reinen Zustand nicht isolirt werden, aber durch Verseifen des zwischen 235°—237° siedenden Anthells und Umkrystallisirung der erhaltenen Verbindung wurde die symmetrische Methyläthylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 174°—175° gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte 5, 277.

²⁾ Michael, Journ. prakt. Chem. 37, 349; 43, 390 und 395; 45, 55; 49, 20 und diese Berichte 27, 2126.