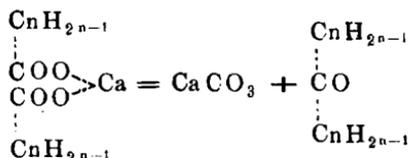


382. G. A. Barbaglia u. P. Gucci: Ueber die trockne Destillation des isobuttersauren Calciums.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Es ist bekannt, dass, wenn man die organischen Salze der trocknen Destillation unterzieht, sie sich nicht nur der allgemeinen Gleichung gemäss:



zersetzen, sondern bei dieser fundamentalen Zersetzung resultiren andere, welche wir zum Unterschied von den ersteren secundäre nennen wollen und welche aus zufälligen Ursachen meistens von der Art der Behandlung abhängig und, unserer Beurtheilung nach, um so complicirter und zahlreicher sind, je höher die Zahl der Kohlenstoffatome in dem Moleküle des Salzes sind.

Im verflossenen und in diesem Jahre haben wir verschiedene Kilogramme Calciumisobutyrat dstillirt, um den Disopropylketon zu gewinnen, und während dieser Operation beobachtet, dass die Quantität des Productes immer gering ist und nie den dritten Theil des ganzen Destillats übersteigt.

Von 2 k isobuttersauren Kalks, welcher von schwach alkalischer Reaction und vollständig trocken war, erhielten wir ungefähr 700 g Destillat, welches sich in zwei Schichten trennte. Die untere (110 g) war Wasser, die obere (580 g) war eine Mischung von verschiedenen Körpern, fluorescent und hatte eine rothbraune Farbe.

Diese letztgenannte Flüssigkeit wurde erst durch Calciumchlorid getrocknet und dann einer fraktionirten Destillation unterzogen.

Von 55°—70° C. erhielten wir eine Flüssigkeit von Isobutylaldehydgeruch, die mit Natriumbisulfit krystallisirte. — Die Krystalle wurden durch Aether gereinigt, dann einige Tage in einen Trockenapparat gelegt. Eine Natriumbestimmung dieser Krystalle bewies, dass sie eine Verbindung des Isobutylaldehyds mit Natriumbisulfit sind.

	Berechnet	Gefunden
Na	13.069 pCt.	12.97 12.989 pCt.

Auch Popoff¹⁾ hat in dem Producte der Destillation calciumisobutylsauren Isobutylaldehyd gefunden.

Bei 105°—106° C. gewannen wir eine wasserhelle Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Sie besitzt keine alkoholische Eigenschaft und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1255.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die der Formel $C_6H_{12}O$ entsprechen:

	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	72.00 pCt.	71.65	pCt.
H_{12}	12	12.00 -	12.01	-

Dieser Körper entspricht, seinen physikalischen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach, dem Pinakolin und dem Keton, welches Buttlerow ¹⁾ dargestellt hat, indem er das Trimethylchloracetyl auf Zinkmethyl wirken liess und das Produkt durch Wasser zersetzte, wonach es Methylpseudobutylketon genannt wird.

Die früher von 130° — 165° C. destillirende Flüssigkeit wurde noch dreimal der Destillation unterzogen und bemerkten wir hierbei, dass bei 150° — 155° C. die Hauptmenge der Flüssigkeit übergang. Das hierbei aufgefangene Produkt besass Pfeffermünzgeruch und zeigte saure Reaktion. Infolgedessen vermuthen wir, dass es Isobuttersäure mit einem anderen Körper vermischt sei. Wir neutralisirten die Säure mit Barytwasser. Die wässrige Lösung, von der Oelschichtung getrennt, wurde auf dem Wasserbade verdunstet und die Krystalle, die sich daraus später absetzten, getrocknet und analysirt. — Die Resultate dieser Analyse zeigten, dass sie aus isobuttersaurem Baryum bestehen.

	Berechnet		Gefunden	
Ba	44.05	pCt.	43.75	pCt.

Die erwähnte Oelschicht wurde über Chlorcalcium getrocknet; der grösste Theil davon destillirte bei 150° — 152° . Die bei dieser Temperatur aufgefangene Flüssigkeit ist ganz neutral, hat einen äusserst angenehmen, lieblichen, pfeffermünzartigen Geruch. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_7H_{12}O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	75.01 pCt.	74.74	74.97	74.89 pCt.
H_{12}	12	10.71 -	11.03	11.31	11.16 -

Demnach glauben wir bestimmt erklären zu können, dass bei der trocknen Destillation des Calciumisobutyrate drei Körper entstehen, welche der empirischen Formel nach homolog erscheinen, C_4H_8O — $C_6H_{12}O$ — $C_7H_{14}O$, es aber in Wahrheit nicht sind, weil der erstere Körper Isobutylaldehyd ist, der zweite mit dem Methylpseudoketon von Buttlerow übereinstimmt und der dritte Diisopropylketon ist. Ausserdem bilden sich noch Wasser, Isobuttersäure und ein Körper, der durch die empirische Formel $C_7H_{12}O$ ausgedrückt wird.

Pisa.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte VII, 729.