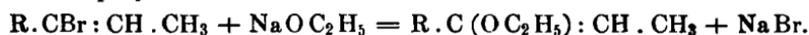


Dieses wird in der zweiten Phase durch das Alkoholat in den Aether des Propenyls verwandelt:



In der dritten Phase endlich wird der Aether verseift, wobei sich zugleich der vielleicht zunächst gebildete Propenylalkohol R.C(OH):CH.CH_3 unter beträchtlicher Energieentwicklung in das Keton $\text{R.CO.CH}_2\text{CH}_3$ umwandelt.

Noch ohne von der Abhandlung des Hrn. Prof. Wallach die geringste Kenntniss zu besitzen, bin ich doch überzeugt, dass er zu ähnlichen Resultaten gelangt sein wird. Aber ebenso fest ist auch meine Ueberzeugung, dass der Weg, durch den er zur Aufklärung der Constitution der pp. Ketone gelangt sein wird, ein ganz anderer ist als der von mir betretene.

So unangenehm und so bedauerlich es für beide Theile ist, wenn sie ganz unabhängig von einander sich auf dem gleichen Forschungsgebiete begegnen, so nützlich und fruchtbringend erscheint es mir andererseits für die Wissenschaft, wenn die Erkenntniss der Wahrheit auf verschiedenen Wegen gleichzeitig erreicht wird.

Ueber die in dieser Mittheilung von mir kurz angedeuteten Versuche werde ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern in Bälde eingehendere Angaben machen können.

Stuttgart, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie. 11. November 1895.

556. S. Reformatsky und B. Plesconossoff:
Die Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobutter-
säureester auf Aceton.

Synthese der Tetramethyläthylenmilchsäure.

(Eingegangen am 14. November.)

[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaborat. zu Kiew.]

Durch die Untersuchungen des Einen von uns wurde constatirt¹⁾, dass die Reaction des Monochloressigsäureesters und Zinks mit den Ketonen als Endproduct zur Bildung der tertiären β -Oxysäuren führt. Die Wechselwirkung selbst verläuft aber sehr langsam (2—3 Monate). Da wir vermutheten, dass die Ursache eines solchen langsamen Reactionsverlaufes einerseits die Natur des Halogens, andererseits seine Stellung bei der Methylengruppe sein konnte, versuchten wir den Chloressigsäureester durch den α -Bromisobuttersäureester zu ersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1210.

Der letztere, welcher in der tertiären Stellung statt Chlor Brom enthält, erwies sich in der That viel geeigneter für die oben erwähnte Reaction, als der Chloressigsäureester.

Eine Reihe von Versuchen brachte uns zu den folgenden vortheilhaftesten Reactionsbedingungen. Eine Mischung der Molekulargewichte von Bromisobuttersäureester und Aceton wurde auf trocknes Zink gegossen, welches in ein gläsernes, mit Rückflusskühler versehenes Gefäss gebracht und fortwährend mit Wasser gekühlt wurde. Schon am folgenden Tage bemerkte man in der Mischung eine Apolescenz und eine Verdichtung. Am vierten Tage wurde die Mischung bedeutend dicker und ein wenig gelb. Nach einer Woche wurde die Mischung 2 Stunden lang bei 60—70° erwärmt, mit Wasser zersetzt und, um das Zinkhydroxyd aufzulösen, mit Schwefelsäure angesäuert; die aufschwimmende Oelschicht wurde abgetrennt und zur Entfernung des Zinkbromids mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und dem Fractioniren unterworfen. Man erhielt zwei fast gleiche Fractionen: 1) bis 150° und 2) 150—200°. In der ersten findet sich hauptsächlich Isobuttersäureester. Die zweite Fraction destillirte fast ganz von 190—200°. Aus ihr wurde eine Fraction mit der Siedetemperatur 196—197° abgetrennt, und bei der Verbrennung derselben mit Kupferoxyd bekam man für Kohlenstoff 62.56 pCt. und für Wasserstoff 10.24 pCt., statt der für die Formel $C_9H_{18}O_3$ berechneten Zahlen: für Kohlenstoff 62.07 pCt. und für Wasserstoff 10.34 pCt. Der auf solche Weise erhaltene Ester stellt eine ziemlich dicke, gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. In Wasser ist der Ester unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether.

Nach der Verseifung des Esters mit Baryumhydrat wurde eine syrupartige Säure ausgeschieden, welche beim Aufbewahren im Exsiccator bald zu krystallisiren anfing. Was die Ausbeute an krystallinischer Säure anbelangt, so bilden sie kaum mehr als 25 pCt. der nach der Quantität berechneten Menge von Keton und Bromester. Beim Aufbewahren im Exsiccator nimmt die Säure sehr an Gewicht ab. Die Säure scheidet sich bei der Krystallisation aus der Naphtafraction mit der Siedetemperatur 100—120° in Form von deutlich sichtbaren, schönen Fähnchen ab. Löst sich sehr leicht sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und Aether auf. Schmilzt bei 152—153°; vor dem Schmelzen verkleinert sich das Volum der Säure, beim Abkühlen nach dem Schmelzen aber vergrößert es sich wieder. Wiederholte Bestimmungen ergeben dieselbe Schmelztemperatur.

Die Natrium-, Calcium-, Baryum-, Zink-, Silber- und Blei-Salze sind in Wasser löslich.

Das Baryumsalz krystallisirt nur dann, wenn die Lösung Syrupconsistenz annimmt; darauf zeigt sich ein Plättchen und unter ihm

Kryställchen, welche zu strahligen Aggregaten vereinigt sind. In dem Exsiccator verwittert das Salz, indem es sich in Pulver verwandelt.

Das Calciumsalz krystallisirt in Warzen; unter dem Mikroskop sieht man Täfelchen; Krystallwasser enthält es nicht. Bei der Bestimmung des Calciums in diesem Salze fanden wir 11.98 pCt. anstatt 12.12 pCt., wie für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$ berechnet wurde.

Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich; scheidet sich aus der heissen Lösung in Form von kurzen, glänzenden Prismen aus; in diesem Salze fanden wir 42.54 pCt. Silber statt 42.69 pCt.

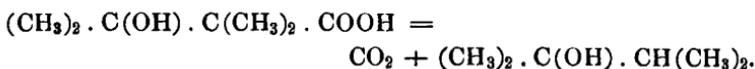
Das Bleisalz scheidet sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung in Tropfen aus und beim langsamen Verdunsten in Form von vierseitigen Prismen; das Salz lässt sich sehr leicht schmelzen.

Das Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser; in diesem Salze fanden wir 13.40 pCt. Natrium anstatt 13.69 pCt.

Der untersuchten Säure muss also auf Grund der Analyse des Esters und der Salze die Formel $C_7H_{14}O_3$ zugeschrieben werden; der Constitution nach kann diese Säure Tetramethyläthylenmilchsäure genannt werden, was deutlich aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

1. $(CH_3)_2CO + Zn + BrC(CH_3)_2 \cdot COOR$
 $= (CH_3)_2 \cdot C(OZnBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOR.$
2. $(CH_3)_2 \cdot C(OZnBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOR + 2H_2O$
 $= (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH + R(OH) + Zn(OH)Br.$

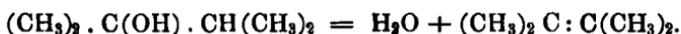
Die Säure $C_7H_{14}O_3$ siedet bei $192-193^0$, wobei sie sich nur zum Theil zersetzt; bei der Destillation mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich nur in sehr geringer Quantität, dabei ist keine Zersetzung zu bemerken. Bei der Destillation der krystallinischen Oxyssäure mit verdünnter (1:5) Schwefelsäure bemerkt man schon von Anfang an die Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und die Bildung eines öligen Productes von Camphergeruch mit dem Siedepunkt $115.5-117^0$ beim Druck von 742 mm. Wie der Geruch, so weist auch die Siedetemperatur auf die Bildung von Dimethylisopropylcarbinol hin, was aus folgendem Schema sehr deutlich folgt:



Bei Verbrennung des erhaltenen Alkohols erhielten wir für C 69.94 pCt. und für H 13.69 pCt.; die für $C_6H_{14}O$ berechneten Zahlen sind: für C 70.59 pCt. und für H 13.72 pCt. Das Product war nicht ganz trocken und deswegen erhielten wir geringere Zahlen. Der Ausbeute nach kann man schliessen (aus 2 g Säure erhielt man mehr als 1 g Alkohol, statt 1.4 g), dass der Alkohol und Kohlensäureanhydrid die einzigen Einwirkungsproducte der Schwefelsäure sind. Die fehlende Quantität kommt theils auf das Verkohlen der

Säure, theils auf eine gewisse krystallinische Säure, die wir im Destillat erhielten, an.

Es ist der Erwähnung werth, dass die syrupartige, nicht ganz reine Oxysäure bei ebensolcher Reaction sehr wenig Neutral-Product gab (aus 5 g bekam man 0.5 g; anstatt desselben gab sie viel Isobuttersäure und noch ein Product, welches die fuchsinschweflige Säure färbte [Aceton?]). Seine Natur zu bestimmen, ist noch nicht gelungen. Was das Neutral-Product¹⁾ anbelangt, so siedete es bei 115—117°, ausserdem hatte noch eine bedeutende Fraction die Siedetemperatur 72—74°. Es erwies sich, dass diese Fraction ein Kohlenwasserstoff C_6H_{12} war, namentlich Tetramethyläthylen, welches bei 73° siedet. Aus ihm wurde ein Bromür erhalten, welches in charakteristischen Nadelchen mit der Schmelztemperatur von ca. 140° krystallisirt, sublimirt gegen 170°, was mit den Beobachtungen von Pawloff, Kaschirsky und Wolkoff vollständig übereinstimmt. Der Kohlenwasserstoff C_6H_{12} entsteht natürlich durch Austritt von Wasser aus dem Alkohol:



Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf die Oxysäure, $C_7H_{14}O_3$, indem sie aus ihr Kohlensäureanhydrid ausscheidet; als zweites Product ist ein Oel mit dem Siedepunkt 140—143° erhalten worden, eine solche Siedetemperatur gehört einem Jodür folgender Constitution: $(CH_3)_2.CJ.CH(CH_3)_2$. Seine Bildung kann durch Austritt von Kohlensäureanhydrid aus der Oxysäure und durch die Substitution des Hydroxyls durch Jod erklärt werden. Das erhaltene Jodür gab uns wirklich beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Bleioxyd ein Alkohol mit dem Siedepunkt 117° und ausserdem einige Tropfen eines Kohlenwasserstoffes, welches das charakteristische Bromür gab.

Die Oxysäure, $C_7H_{14}O_3$, giebt also bei der Wirkung von Jodwasserstoffsäure dasselbe Resultat, wie bei der Wirkung von Schwefelsäure, d. h. also das Kohlensäureanhydrid geht verloren und es bildet sich ein tertiärer Alkohol, welcher bei weiterer Wechselwirkung mit Jodwasserstoffsäure ein Jodür, $C_6H_{13}J$, giebt.

K i e w, 10. November 1895.

¹⁾ Dem Fractioniren wurden 2 g des Neutral-Productes unterworfen, welche bei wiederholten Versuchen mit der syrupartigen Säure erhalten waren.