

# Zur Kenntniss einiger vom Isobutyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole

von

Edm. Swoboda und W. Fosseck.

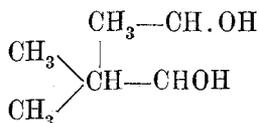
Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

Durch Einwirkung von Kalilauge auf Isobutyraldehyd hat Einer von uns das Diisopropyläthylenglycol erhalten<sup>1</sup> und später<sup>2</sup> gezeigt, dass in ähnlicher Weise krystallisirte Körper entstehen, wenn man Kalilauge auf Gemische von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden einwirken lässt. Über das Diisopropylglycol und einige Derivate desselben wurde bereits seinerzeit ausführlich berichtet. Wir haben nun auch die bei Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden entstehenden Körper näher studirt, welche sich als dem Diisopropylglycol analog constituirte Glycole erwiesen haben, in denen eine Isopropylgruppe durch andere Alkoholradicale ersetzt ist.

Den Gegenstand unserer bezüglichen Untersuchungen bildeten:

Das Methylisopropyläthylenglycol:

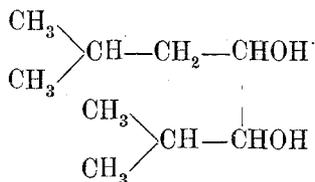


aus Acet- und Isobutyraldehyd;

<sup>1</sup> Monatshefte, 1883, S. 663.

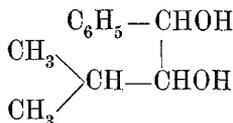
<sup>2</sup> Monatshefte, 1884, S. 119.

das Isobutylisopropyläthylenglycol:



aus Isovaler- und Isobutyraldehyd;

das Phenylisopropyläthylenglycol:



aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd.

Die untersuchten Körper sind ihrer Entstehungsweise und ihrem chemischen Verhalten nach den Pinakonen sehr ähnlich. Ihre Analogie mit dieser Körperklasse tritt namentlich in dem Verhalten gegen Schwefelsäure hervor, unter deren Einwirkung sie sich — wie die Pinakone — in wasserärmere Substanzen (Pinakoline) überführen lassen.

### Entstehungsweise und Eigenschaften der vom Isobutyraldehyd derivirenden gemischten Glycole.

Entsprechend dem beim Diisopropylglycol befolgten Verfahren wurden in 200 g alkoholischer Kalilauge ein im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül hergestelltes Gemisch von 50 g Isobutyraldehyd und 60 g Valeraldehyd partienweise eingetragen. Die Flüssigkeiten erwärmten sich hierbei schwach — die Temperatur stieg nicht über 40° — und färbten sich allmählich röthlich. Nach Vollendung der Reaction und Verschwinden des Aldehydgeruches — was nach circa zweistündigem Stehen der Fall ist — wurde der überschüssige Alkohol am Wasserbade fast vollständig abdestillirt. Beim Verdünnen der im Kolben verbleibenden Reactionsproducte mit Wasser schied sich ein braun gefärbtes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verjagen des Äthers das jetzt dickflüssige Öl im evacuirten Raum durch Erhitzen auf 100° von

noch anhängendem Äther, Alkohol und Wasser befreit und dann destillirt. Die Hauptmenge des Öles ging unter circa 18 mm Druck bei 135—140° als eine dicke, fast farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage nach kurzer Zeit zu einem gelblich gefärbten Krystallkuchen erstarrte. In der Destillirblase hinterblieben hochsiedende dunkelgefärbte Condensationsproducte, auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde. Behufs Entfernung des die gelbliche Färbung bedingenden anhängenden Condensationsproductes wurde die Krystallmasse partienweise mit der circa 40fachen Menge Wasser unter öfterem Umschütteln bis zur vollständigen Auflösung gekocht und die Flüssigkeit heiss durch ein Filter gegossen. Hierbei bleiben die verunreinigenden öligen Antheile am Filter, während sich aus dem Filtrate — beim langsamem Erkalten der Flüssigkeit allmählig, beim Kühlen in Eiswasser sofort — das Glycol in Form feiner weisser Krystallnadeln ausscheidet. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle — durch Absaugen am Platinconus von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst und auf der Thonplatte getrocknet — stellen ganz reines Isopropylisobutylglycol dar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2337 g Substanz gaben 0.2651 g H<sub>2</sub>O und 0.5762 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0.2629 g „ „ 0.2965 g „ „ 0.6536 g „ „  
 Auf 100 Theile:

Gefunden		Berechnet für
I	II	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
C . . . 67.24	67.80	67.50
H . . . 12.60	12.53	12.50

Das Isobutylisopropyläthylenglycol besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen kühlenden pfeffermünzähnlichen Geschmack. Es löst sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Beim Abkühlen der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich in Form feiner Krystallnadeln, beim langsamen Verdunsten der gesättigten ätherischen Lösung in Form grosser säulenförmiger Krystalle ab. Es schmilzt bei 79—80° und destillirt bei 231—232°.

Um die bei der Reaction entstandenen Säuren zu bestimmen, wurde die kalische Lösung derselben — nach dem Ausschütteln

mit Äther — mittelst Phosphorsäure angesäuert und unter Ersatz des übergelassenen Wassers so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte.

Nachdem sich an der Oberfläche der vereinigten Destillationsflüssigkeiten kleine Mengen eines farblosen Öles ausgeschieden hatten, so wurden, um eventuell dieses zu isoliren, die vereinigten Destillate mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und bis auf circa  $\frac{1}{4}$  des Ganzen abdestillirt. Das Destillat, mit Äther ausgeschüttelt, ergab kleine Mengen eines farblosen, neutralen Öles, auf dessen nähere Untersuchung wegen zu geringer Ausbeute verzichtet werden musste.

Von dem Destillationsrückstand, welcher die Natronsalze der bei der Reaction entstandenen Säuren enthielt, wurden durch partielle Absättigung mit titrirter Schwefelsäure und nachherige Destillation fünf Fractionen gewonnen und von der ersten ( $\frac{1}{10}$ ) und letzten ( $\frac{1}{10}$ ) Fraction die Silbersalze hergestellt.

I. Fraction:

0·1845 g trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·101 metallisches Silber.

V. Fraction:

0·2851 g trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1565 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für isobuttersaures Silber
I	V	
Silber .. 54·74	54·89	55·28

Es war demnach bei der Reaction nur Isobuttersäure gebildet worden. Um nun noch festzustellen, dass nicht Buttersäure, sondern Isobuttersäure entstanden war, wurde die Säure aus der Mittelfraction ( $\frac{6}{10}$ ) nach entsprechender Concentration durch Schwefelsäure abgeschieden, mittelst wässrigem Natriumphosphat gewaschen und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Die so erhaltene saure Flüssigkeit destillirte bei 153—155° und zeigte somit den Siedepunkt fast reiner Isobuttersäure. Aus dem Destillate wurde durch Absättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt.

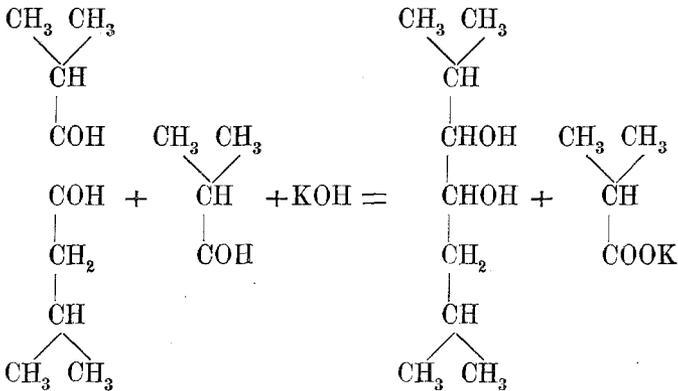
I. 0·5167 *g* der nach dem Waschen mit Wasser durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle gaben nach dem Glühen 0·0967 *g* CaO, welchem 0·06907 *g* Ca entsprechen.

II. 1·0334 *g* der ebenso behandelten Substanz gaben beim Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 135° 0·3017 *g* Wasser ab und lieferten nach dem Glühen 0·1958 *g* CaO, demgemäss 0·1398 *g* Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für Calciumisobutyrat + 5H <sub>2</sub> O
	I	II		
Calcium . . . . .	13·36	13·52		13·12
Wasser . . . . .	—	29·20		29·60

Hiemit erscheint demnach festgestellt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Valeraldehyd neben Glycol nur Isobuttersäure entstanden war, die Reaction demnach nach folgender Gleichung verlaufen dürfte:



Bei einer quantitativen Ausführung im Sinne dieser Gleichung, wobei wir 35 *g* Isobutyraldehyd (2 Moleküle) und 21 *g* Valeraldehyd (1 Molekül) in Verwendung nahmen, erhielten wir statt der berechneten 38·8 *g* C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 34·5 *g* dieses Körpers in fast ganz reinem Zustande und statt 21·3 *g* Isobuttersäure circa 19 *g*. Während bei dem ersten Versuche hochsiedende Condensationsproducte (wohl des Valeraldehyds) in grösserer Menge entstanden

waren, bildeten sich bei dem letzten Versuche nur wenige Tropfen eines braunen dickflüssigen Öls, das nach dem Abdestilliren des Glycols in der Blase zurückblieb.

Der vorstehend beschriebene Reactionsverlauf, bei welchem die Wechselwirkung von 2 Molekülen Isobutyryl- und 1 Molekül Valeraldehyd zur Bildung des gemischten Glycols führte, legte die Vermuthung nahe, dass sich vielleicht bei Verwendung von 2 Molekülen Isovaler- und 1 Molekül Isobutyraldehyd entweder ein dem Valeraldehyd entsprechendes Diisobutyglycol neben Isobuttersäure oder das gemischte Glycol neben Isovaleriansäure erhalten lassen werden.

Bei einem dementsprechend mit 16 g Isobutyraldehyd (1 Molekül) und 38 g Valeraldehyd (2 Moleküle) in analoger Weise durchgeführten Versuche konnten durch Fractioniren der von der kalischen Lösung der Säuren getrennten Reactionsproducte neben unverändertem Valeraldehyd und höher siedenden Condensationsproducten allerdings grössere Mengen eines krystallisirten Körpers erhalten werden.

Die bei 225—235° gewonnene Fraction erstarrte nämlich in der Vorlage zu einer compacten, durch anhängendes Condensationsproduct gelblich gefärbten Krystallmasse, welche — aus Wasser umkrystallisirt — feine weisse Krystallnadeln darstellte, deren Schmelzpunkt mit 80° bestimmt wurde.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3068 g Substanz gaben 0·3465 g H<sub>2</sub>O und 0·7615 g CO<sub>2</sub>.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
Wasserstoff . . . . .	12·54	12·50
Kohlenstoff . . . . .	67·69	67·50

Es war demnach auch hier Isopropylisobutyglycol gebildet worden.

Um nun noch festzustellen, welche Säuren bei der Reaction entstanden waren, wurde die kalische Lösung derselben nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure unter zeitweiligem Wasserzusatz bis zum Verschwinden der sauren Reaction der übergehenden Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit gestellter Kali-

lauge neutralisirt (verbraucht wurden  $100\text{ cm}^3$  Normallauge) und nun durch successive Absättigung mit titrirter Schwefelsäure fünf Fractionen gewonnen. Von der ersten ( $\frac{1}{5}$ ) und letzten ( $\frac{1}{5}$ ) Fraction wurden die Silbersalze dargestellt.

I. Fraction:

$0\cdot3205\text{ g}$  trockenes Salz gaben nach dem Glühen  $0\cdot1765\text{ g}$  metallisches Silber.

V. Fraction:

$0\cdot3153\text{ g}$  trockenes Salz gaben nach dem Glühen  $0\cdot1737\text{ g}$  metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Silberisobutyrat
	I.                  V.	
Silber. . . . .	55·07    55·08	55·28

Die zur Neutralisation der freien Säuren verbrauchten  $100\text{ cm}^3$  Normallauge entsprechen  $8\cdot8\text{ g}$  Isobuttersäure. Den bei dem Versuche verwendeten  $16\text{ g}$  Isobutyraldehyd würde (im Sinne von 2 Molekül Isobutyraldehyd zu 1 Molekül Isovaleraldehyd wirkend) die Bildung von  $9\cdot7\text{ g}$  Isobuttersäure entsprechen.

Daraus folgt, dass auch in diesem Falle trotz des Überschusses von Valeraldehyd die Reaction in demselben Sinne wie im vorbergehenden Versuche verlaufen ist.

In ähnlicher Weise wie das Isopropylisobutyläthylenglycol erhält man durch Einwirkung von alkoholischem Kali aus Acet- und Isobutyraldehyd das Methylisopropyläthylenglycol und aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd das Phenylisopropyläthylenglycol.

Beide Körper entstehen in ziemlich geringer Ausbeute neben anderen hochsiedenden, theils öligen, theils harzigen Condensationsproducten.

Das Methylisopropyläthylenglycol  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  stellt bei Zimmertemperatur eine dicke, wasserklare Flüssigkeit dar, mit eigenthümlichem Geruch und schwach brennendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Es siedet bei  $206$

bis 207° und erstarrt bei einer dem Nullpunkte naheliegenden Temperatur zu einem compacten weissen Krystallkuchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3166 g Substanz gaben 0·7113 g CO<sub>2</sub> und 0·3429 g H<sub>2</sub>O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Wasserstoff.....	12·03	11·86
Kohlenstoff.....	61·27	61·01

Das Phenylisopropyläthylenglycol C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> stellt aromatisch riechende weisse Krystalle dar, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Es schmilzt bei 81—82° und destillirt bei gewöhnlichem Druck bei 286—287°.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0·2730 g Substanz 0·7325 g CO<sub>2</sub> und 0·2235 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Wasserstoff.....	9·09	8·88
Kohlenstoff.....	73·17	73·33

### Acetylverbindungen.

Waren die oben beschriebenen Körper, wie sich aus der Analogie mit dem Diisopropylglycol vermuthen liess, als zweiwerthige Alkohole aufzufassen, so mussten sich aus denselben Diacetate darstellen lassen. Dies gelingt in der That ohne Schwierigkeit, wenn man die Substanzen mit dem dreifachen Moleculargewicht Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren 18 Stunden lang einer Temperatur von 200° aussetzt. Die so erhaltenen Reactionsflüssigkeiten wurden durch Erhitzen auf 100° im evacuirten Raum unter Durchstreichen von Luft von unverändertem Essigsäureanhydrid befreit und nun unter gewöhnlichem Druck destillirt. Hiebei sind in allen Fällen sofort die entsprechenden Acetylproducte rein und fast quantitativ erhalten worden.

Die Acetylverbindung des Methylisopropylglycols ist eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet.

Elementaranalyse:

0·2586 g Substanz gaben 0·5621 g CO<sub>2</sub> und 0·0207 g H<sub>2</sub>O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>
Wasserstoff.....	8·89	8·91
Kohlenstoff.....	59·28	59·40

Acetylbestimmung:

0·6235 g Substanz in Alkohol gelöst und durch 50 cm<sup>3</sup> 1/4-Normalkalilauge unter Erwärmen am Wasserbade verseift, brauchten zur Neutralisation 7·5 cm<sup>3</sup> 1/4-Normsalszäure. Zur Verseifung wurden demnach 42·5 cm<sup>3</sup> der Kalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 42·2 cm<sup>3</sup>.

Der Essigester des Isopropylisobutyläthylenglycols stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter gewöhnlichem Druck bei 240—242° destillirt.

Elementaranalyse:

0·2521 g Substanz gaben 0·5885 g CO<sub>2</sub> und 0·2236 g H<sub>2</sub>O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
Wasserstoff.....	9·85	9·83
Kohlenstoff.....	63·70	63·93

Acetylbestimmung:

0·6023 g Substanz in alkoholischer Lösung mit 50 cm<sup>3</sup> 1/4-Normalkalilauge verseift, brauchten zur Neutralisation 19·7 cm<sup>3</sup> 1/4-Normsalszäure. Zur Verseifung wurden demnach 30·3 cm<sup>3</sup> 1/4-Normalkalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 30·1 cm<sup>3</sup>.

Der Essigester des Phenylisopropyläthylenglycols stellt eine compacte weisse Krystallmasse dar, welche bei 55° schmilzt und bei 295—297° siedet.

Elementaranalyse:

0·2430 g Substanz gaben 0·6047 g CO<sub>2</sub> und 0·1695 g H<sub>2</sub>O.

Hieraus ergibt sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
Wasserstoff.....	7·75	7·57
Kohlenstoff.....	67·86	68·18

Acetylbestimmung:

0·6026 g Substanz in alkoholischer Lösung mit 30·9 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{4}$ -Normalkalilauge verseift, brauchten zur Neutralisation 12·3 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{4}$ -Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 18·6 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{4}$ -Kalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 18·2 cm<sup>3</sup>.

Es waren somit in allen Fällen in glatter Reaction die Diacetate entstanden und sind hiemit die untersuchten Substanzen als zweiwerthige Alkohole charakterisirt.

### Verhalten gegen Schwefelsäure.

Die Analogie der vom Isobutyraldehyd derivirenden zweiwerthigen Alkohole mit den Pinaconen tritt am Deutlichsten hervor in dem Verhalten dieser Körper zu Schwefelsäure. In ähnlicher Weise nämlich, wie die Pinakone unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel Pinakoline bilden, sind auch die erwähnten Körper befähigt, bei Behandlung mit Schwefelsäure in um ein Wassermolekül ärmere, zum Theil campherartig riechende Substanzen überzugehen.

Aus dem Diisopropyläthylenglycol hat Einer von uns durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zwei Pinakoline erhalten, ein niedriger siedendes, campherähnlich riechendes und ein höher siedendes, fast geruchloses. Um zu untersuchen, ob auch die gemischten Glycole in ähnliche Substanzen sich umwandeln lassen, erhitzen wir — in Anwendung des beim Diisopropylglycol befolgten Verfahrens — 10 g Isopropylisobutylglycol mit verdünnter Schwefelsäure (1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 3 H<sub>2</sub>O) circa  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler, schüttelten die erhaltene braungefärbte Flüssigkeit mit Äther aus, wuschen mit sodahältigem Wasser bis

zum Verschwinden der saueren Reaction die abgehobene Ätherlösung und trockneten die nach dem Abdestilliren des Äthers erhaltene schwach nach Campher riechende Flüssigkeit mit Chlorcalcium. Beim Fractioniren konnten nur wenige Tropfen eines campherähnlich riechenden Körpers erhalten werden, während die Hauptmasse bei 274° als eine farblose Flüssigkeit überdestillirte, welche keinen eigenthümlichen Geruch zeigte.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·2862 g der bei 274° siedenden Flüssigkeit 0·7962 g CO<sub>2</sub> und 0·333 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O
Wasserstoff.....	12·96	12·67
Kohlenstoff.....	75·87	76·03

Es war demnach bei dem befolgten Verfahren der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen fast ausschliesslich das dem höhersiedenden ( $\beta$ )Pinakolin der Diisopropylglycols entsprechende Derivat des Isopropylisobutylglycols gebildet worden. Durch eine Modification des Verfahrens — indem wir concentrirte Schwefelsäure bei erniedrigter Temperatur auf das Glycol einwirken liessen — ist es uns gelungen, auch das niedriger siedende, campherartig riechende Isomere in reichlicher Menge darzustellen. Wir verfahren hiebei wie folgt:

Zu der in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben befindlichen Substanz wurde concentrirte Schwefelsäure so lange tropfenweise zuffliessen gelassen, bis sich Alles zu einem dunkelbraunen, syrupdicken Brei gelöst hatte. Die erhaltene dickflüssige Masse wurde nun gleichfalls unter Eiskühlung in die circa 20-fache Menge Wasser unter häufigem Umschütteln in dünnem Strahle eingegossen, wobei sich ein bräunlich gefärbtes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte und sich alsbald ein intensiver Camphergeruch bemerkbar machte. Nachdem Alles eingetragen war, wurde die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wobei mit den ersten Antheilen des überdestillirenden Wassers auch das entstandene Öl mit überging.

Das Destillat wurde in längeren unten zugeschmolzenen Glasröhren aufgefangen und das an der Oberfläche angesammelte, gelblich gefärbte, leicht bewegliche Öl mittelst Pipette abgehoben. Die von der Ölschicht getrennten wässerigen Flüssigkeiten destillirten wir nochmals, wobei noch in Lösung befindliche geringere Mengen des Productes gewonnen wurden. Das so erhaltene Öl, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, erwies sich der Hauptmenge nach als eine bei  $150^{\circ}$  constant siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, campherartigem Geruche.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2877 g Substanz gaben 0·8006 g  $\text{CO}_2$  und 0·3226 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$
Wasserstoff . . . . .	12·46	12·67
Kohlenstoff . . . . .	75·88	76·03

Bei der Destillation des durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf Isopropylisobutylglycol entstandenen Productes stieg das Thermometer alsbald auf  $150^{\circ}$  und destillirte bei dieser Temperatur constant der campherartig riechende Körper über, während in der Destillationsblase ein übrigens unbedeutender Harzrückstand hinterblieb. Eine Fraction, deren Siedepunkt dem zuerst beschriebenen, geruchlosen Pinakolin entsprochen hätte, konnte nicht erhalten werden.

Während demnach bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Hitze nur das höher siedende geruchlose ( $\beta$ ) Pinakolin gebildet wird, entsteht bei Verwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ausschliesslich das campherartig riechende ( $\alpha$ ) Pinakolin.

Als wir concentrirte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf das Glycol einwirken liessen und im Übrigen mit der erhaltenen, nach schwefeliger Säure riechenden, syrupdicken Flüssigkeit wie oben verfahren, liess sich das von den wässerigen Destillaten getrennte, bräunlich gefärbte Öl in zwei Hauptfractionen spalten, deren eine bei  $150^{\circ}$  überging und den campherartigen Geruch besass, während die andere geruchlose bei  $274^{\circ}$

übergang. Es waren somit unter diesen Umständen beide Pinakoline entstanden.

Der erwähnte Reactionsverlauf bei der Bildung der beiden Pinakoline legte die Vermuthung nahe, dass sich aus dem niedriger siedenden Pinakolin durch die Einwirkung der Schwefelsäure das höhersiedende bilde und sich demnach jenes in dieses überführen lassen werde. Die diesbezüglich durchgeführten Versuche — wie Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze und Erhitzen mit Chlorzink in zugeschmolzenen Röhren — ergaben durchwegs negative Resultate. Wir erhielten in allen Fällen wieder unverändertes  $\alpha$ -Pinakolin.

### Moleculargrösse der vom Isopropylisobutyläthylenglycol derivirenden Pinacoline.

Um die Moleculargrösse der erwähnten Pinakoline festzustellen, bestimmten wir die Dichte der bei der Temperatur des siedenden Anilins vergasten Substanzen.

#### Dampfdichte des $\alpha$ -Pinakolins.

Zur Bestimmung derselben benützten wir die V. Meyer'sche Luftverdrängungsmethode.

I. Gewicht der Substanz . . . . .	0·0568 g
Luftvolum (feucht) . . . . .	9·44 $cm^3$
Temperatur . . . . .	14°
Tension des Wasserdampfes bei 14° . .	11·88 mm
Barometerstand . . . . .	746·7 mm
II. Gewicht der Substanz . . . . .	0·0845 g
Luftvolum . . . . .	14·1 $cm^3$
Temperatur . . . . .	14°
Tension des Wasserdampfes . . . . .	11·88 mm
Barometerstand . . . . .	747·7 mm

Daraus ergibt sich die Dampfdichte für  $H = 1$

Berechnet	Gefunden	
	I	II
71	72·01	72·40
Moleculargewicht . . . 142	144·02	144·8

Dampfdichte des  $\beta$ -Pinakolins.

Die Bestimmung derselben wurde nach der Hofmann'schen Methode mit der Brühl'schen Modification durchgeführt.

I. Gewicht der Substanz . . . . .	0·0677 g
Volum des Dampfes . . . . .	160·32 cm <sup>3</sup>
Temperatur des Dampfes . . . . .	180°
Depression . . . . .	41·5 mm
II. Gewicht der Substanz . . . . .	0·0410 g
Volum des Dampfes . . . . .	157·39 cm <sup>3</sup>
Temperatur des Dampfes . . . . .	180°
Depression . . . . .	25·8 mm

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte für  $H = 1$

Berechnet	Gefunden	
	I	II
73·0	146·10	141·77
Moleculargewicht .. 142·0	292·2	283·54

Die empirische Formel des  $\alpha$ -Pinakolins ist demnach  $C_9H_{18}O$ , während dem  $\beta$ -Pinacolin die doppelte Molecularformel  $C_{18}H_{36}O_2$  zukommt.

Aus dem Methylisopropyläthylenglycol erhielten wir durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ( $1H_2SO_4 : 2H_2O$ ) auf dem Rückflusskühler und Ausschütteln mit Äther eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei 210° destillierte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3146 g Substanz gaben 0·8327 g  $CO_2$  und 0·3408 g  $H_2O$ .

Dem entspricht in 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
	$C_6H_{12}O$
Kohlenstoff . . . . . 72·18	72·00
Wasserstoff . . . . . 12·03	12·03

Die nach der Hofmann'schen Methode mit Brühl's Modification bei der Temperatur des siedenden Anilins durchgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die nachstehenden Resultate:

Gewicht der Substanz.....	0·0721 g
Volum des Dampfes .....	163·6 cm <sup>3</sup>
Temperatur des Dampfes .....	180°
Depression .....	65·5 mm

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte  $H = 1$

	Berechnet	Gefunden
	50	96·44
Moleculargewicht ...100		19·288

Der entstandene Körper ist demnach als das  $\beta$ -Pinakolin des Methylisopropylglycols zu bezeichnen und entspricht der empirischen Formel  $C_{12}H_{24}O_2$ .

Bei Behandlung mit concentrirtem  $H_2SO_4$  in der Kälte erhielten wir zwar geringe Mengen eines eigenthümlich riechenden, flüchtigen Öles, welches wohl das gesuchte  $\alpha$ -Pinakolin des Methylisopropylglycols gewesen sein dürfte. Auf die Darstellung einer zur Analyse ausreichenden Menge dieses Körpers, sowie auch auf die Untersuchung der für das Phenylisopropyläthylenglycol der Analogie nach wahrscheinlichen Pinakoline mussten wir verzichten, da uns nicht mehr genügend Materiale zur Verfügung stand, um brauchbare Mengen der wie erwähnt nur in geringer Ausbeute entstehenden Muttersubstanzen herzustellen. Wir beschränkten uns daher darauf, aus dem noch erübrigten Isobutyraldehyd eine Quantität Diisopropylglycol darzustellen, um auch die Moleculargrösse der bereits früher von Einem von uns aus diesem erhaltenen zwei Pinakoline kennen zu lernen.

Das niedriger siedende  $\alpha$ -Pinakolin erhielten wir in reichlicher Menge (von 10 g Glycol 7 g Pinakolin) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, das höher siedende  $\beta$ -Pinakolin durch Erhitzen des Glycols mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Dampfdichte des  $\alpha$ -Pinakolins, welches eine campherartig riechende, bei 120—122° siedende Flüssigkeit darstellt, bestimmten wir nach der V. Meyer'schen Methode:

Gewicht der Substanz.....	0·1040 g
Luftvolum (feucht).....	19·5 cm <sup>3</sup>
Temperatur .....	20°
Tension des Wasserdampfes .....	17·36 mm
Barometerstand.....	753·03 mm

Für die Dampfdichte  $H = 1$  ergibt sich:

	Berechnet	Gefunden
	64	65·37
Moleculargewicht ...	128	130·74

Die Dampfdichte des  $\beta$ -Pinakolins, Sp. 160—162°, nach Hofmann's Methode mit der Brühl'schen Modification bestimmt, ergibt sich aus folgenden Werthen:

Gewicht der Substanz.....	0·0811 g
Volum des Dampfes .....	161·3 $cm^3$
Temperatur des Dampfes.....	180°
Depression .....	55·5 mm

Die Dampfdichte für  $H = 1$

	Berechnet	Gefunden
	64	127·21
Moleculargewicht ...	128	254·42

Analog den Pinakolinen des Isobutylisopropylglycols ist die empirische Formel des  $\alpha$ -Pinakolins des Diisopropylglycols demnach  $C_8H_{16}O$ , während das  $\beta$ -Pinakolin die verdoppelte Molecularformel  $C_{16}H_{32}O_2$  aufweist.

---