

Zur Kenntniss der β -Trimethyläthylidenmilchsäure

von

C. Glücksmann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1891.)

Die Bildung der trimethylirten Äthylidenmilchsäure durch Reduction der Trimethylbrenztraubensäure habe ich an dieser Stelle beschrieben.¹ Das Studium dieser Säure wurde im Vorjahre fortgesetzt. Die diesbezüglichen Erfahrungen gedachte ich ursprünglich heuer zu vervollständigen, bevor ich zur Publication schreite. Allein der Umstand, dass ich seither das Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben verlassen, und im Laufe dieses Jahres die Arbeit fortzusetzen nicht in die Lage kam, veranlasst mich, die bisherigen, nicht abgeschlossenen Untersuchungen dennoch zu veröffentlichen.

Handelt es sich darum, die trimethylirte Milchsäure zu gewinnen, so kann man die langwierige Abscheidung der Trimethylbrenztraubensäure umgehen.² Man verfährt dann zweckmässig folgendermassen:

Zu je 20 g in circa 100 cm³ 20% Natronlauge suspendirten Pinakolins wird allmählig unter Kühlung tropfenweise aus einem Scheidetrichter ein 4—5% ige wässrige Lösung von 63 g Kaliumpermanganat zufließen gelassen. Die durch fleissiges Umrühren geförderte Reaction ist beendet, wenn der Braunstein sich völlig

¹ Monatshefte, 1889, S. 770.

² L. c. S. 771.

abgeschieden und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt nun ab, wäscht den Braunstein einigemal mit Wasser nach, neutralisirt das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure und engt auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein.¹ Der Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen, wird mit etwa 250 g 4% Natriumamalgam allmählig versetzt. Nach beendeter Zersetzung des Amalgams wird die wässrige Lösung vom Quecksilber getrennt, erstere filtrirt, mit H_2SO_4 übersäuert, um sämtliche organische Säuren in Freiheit zu setzen, und mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Die ätherischen Auszüge werden auf dem Wasserbade vom Äther befreit und die restirenden sauren Flüssigkeiten unter Zusatz von Wasser so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirt.²

Es lässt sich nämlich auf diese Art die trimethylirte Milchsäure vollständig von der Trimethylelessigsäure und Essigsäure, die als Nebenproducte auftreten, trennen, da die erstere Säure, wie ich mich überzeuge, mit Wasserdämpfen absolut nicht flüchtig ist.

5 g der trimethylirten Milchsäure in 100 g Wasser gelöst, gaben bei der Destillation aus dem Ölbade bei 110° C. ein Destillat, in welchem ein Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge auf Zusatz von Phenolphthalein eine rothe Färbung hervorrief.

Der Rückstand, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, besteht aus einer trimethylirten Milchsäure.

Hydrolyse der Trimethylmilchsäure.

Nach Erlenmeyer³ zerfällt die Äthylidenmilchsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure. Die ganz ähnliche Constitution der trimethylirten Säure liess erwarten, dass unter ähnlichen Umständen das bisher

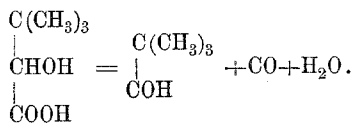
¹ Unterbricht man an dieser Stelle die Operation und oxydirt den Rückstand mit Kaliumbichromatschwefelsäure, so gelangt man zur Trimethylelessigsäure. Diese Bereitungsweise ist wegen der trägen Oxydirbarkeit des Pinakolins durch Chromsäure der Friedel-Silva'schen Vorschrift vorzuziehen.

² Auf diese Art geht die werthvolle Trimethylelessigsäure nicht verloren.

³ Zeitschrift für Chemie, 1868, S. 343.

unbekannte Aldehyd der Trimethyllessigsäure zu gewinnen sein wird. Als ich jedoch versuchshalber einen Theil der Säure mit sechs Theilen 25% Schwefelsäure durch 15 Stunden bei 160° erhitzte, war in der Reactionsflüssigkeit, die einen schwachen aldehydartigen Geruch besass, mit alkalischem Silbernitrat kaum eine Spiegelbildung nachweisbar. Stärkere Schwefelsäure bei gleichzeitiger höherer Erhitzung heranzuziehen, schien mir wegen der leichten Veränderlichkeit der Aldehyde nicht rathsam. Ich befolgte daher das nachstehend beschriebene Verfahren, das zu recht gutem Resultate führte.

Ein Theil der Säure wurde mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge 90% Schwefelsäure am Rückflusskühler im Wasserbade bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wurde durch seine negative Reaction gegen Barytwasser und Zersetzung einer Palladiumchlorürlösung als Kohlenoxyd nachgewiesen. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich dabei schwach gelblich. Nach Beendigung der Gasentwicklung verdünnt man vorsichtig mit etwa 20 Theilen Wasser und destillirt. Hierbei geht ein farbloses, in Wasser kaum lösliches, obenauf schwimmendes Öl von aldehydartigem Geruch über. Die Thatsache, dass die Ameisensäure durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt, erklärt das Auftreten dieses Gases und würde somit eine völlige Analogie zwischen der Milchsäure und dieser Säure bestehen. Der chemische Process entspräche dann der Gleichung:



Auf diese Art erhielt ich, von 10 g der trimethylirten Milchsäure ausgehend, 5.2 g des öligen, über CaCl₂ getrockneten Productes, entsprechend einer 80%igen Ausbeute im Sinne vorstehender Gleichung.

Der grösste Theil dieses Öles siedete in CO₂-Atmosphäre bei 92—94° (uncorr.), worauf dann das Thermometer plötzlich stieg und der kleine Rückstand bei 200—205° als ein dickflüssiges,

nicht erstarrendes Öl übergang. Auf die Untersuchung dieses letzteren, nur in sehr geringer Menge gewonnenen Körpers musste ich verzichten; da er jedoch Silberlösung reducirt, so dürfte er als ein Polymeres der flüchtigen Flüssigkeit anzusprechen sein.

Die bei 92—94° übergehende Flüssigkeit reducirt nämlich ebenfalls die Silberlösung, regenerirt die Farbe einer mit SO_2 entfärbten Fuchsinlösung, wird aber weder von concentrirter Natronlauge, noch durch Natriumamalgam gefärbt, respective verharzt. Die Einwirkung reducirender Agentien wurde nicht weiter verfolgt.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·3228 g gaben 0·3392 g H_2O und 0·8195 g CO_2 .

II. 0·3232 g gaben 0·3394 g H_2O und 0·8210 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
Kohlenstoff.....	69·23	69·27	69·76
Wasserstoff.....	11·67	11·66	11·65.

Die Dampfdichte nach V. Meyer, im Xyloldampfe ausgeführt, ergab:

0·0574 g gaben 16·5 cm^3 feuchter Luft bei 22·5° C. und 749 mm Barometerstand, entsprechend einer Dichte 3·02 bezogen auf Luft.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
Moleculargewicht.....	87·3	86·0.

Silberoxyd oxydirt sehr langsam. Chromsäure (10%) reagirt in der Kälte ebenfalls schwach; nach viertägigem Stehen unter öfterem Umschütteln ist der Aldehydgeruch verschwunden; die Wärme begünstigt die Oxydation. Die durch die Oxydation mit Kaliumbichromatschwefelsäure gewonnene Säure gab jedoch ein

Silber- und Kalksalz, die schon in ihrem äusseren Aussehen mehr denen der Essigsäure als der Trimethyllessigsäure glichen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·5475 *g* des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·344 *g* Silber.
 II. 0·1686 *g* des bei 110° getrockneten Calciumsalzes gaben 0·1362 *g* CaSO₄, entsprechend 0·0401 *g* Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C ₂ H ₃ O ₂ Ag	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ca
Silber	62·8	—	64·67	—
Calcium	—	23·78	—	25·31.

Das Calciumsalz auf die äquivalente Menge Silber umgerechnet ergibt 62·74%. Das trimethyllessigsäure Silber verlangt 51·67% Ag, das Calciumsalz 16·52% an Ca.

Diese Nichtübereinstimmung mit den erwarteten Zahlen erlaubt folgende Schlussfolgerung: Entweder ist die bei 92—94° übergangene Flüssigkeit doch nicht einheitlich, trotz der gut stimmenden Elementaranalysen und Moleculargewichtsbestimmung, oder aber das Trimethylacetaldehyd ist leicht tiefer oxydirbar, so zwar, dass der Oxydationsprocess nicht bei der Entstehung der Trimethyllessigsäure stehen bleibt. Überdies ist es auffallend, dass ich bei der Oxydation des hydrolytisch gewonnenen Körpers Kohlensäure, wenn auch nicht in beträchtlichen Mengen, nachweisen konnte. Es wiederholt sich hier vielleicht ein analoger Process, wie er bei der Oxydation des Pinakolins nachweisbar ist: auch das Pinakolin liefert neben Trimethyllessigsäure bei der Oxydation Essigsäure.

Wohl wissen wir, dass die Trimethyllessigsäure gegenüber der oxydirenden Wirkung der Chromsäure beständig ist. Friedel und Silva¹ geben ferner an, dass sie durch trockene Destillation eines Gemisches von Calciumformiat und Calciumtrimethylacetat

¹ Compt. rend., 1873.

eine kleine Menge eines aldehydartigen Körpers erhielten, der durch Oxydation in Trimethyllessigsäure überging. Dies ist aber auch Alles, was sie über das vermeintliche Trimethylacetaldehyd aussagen.

Ich beabsichtige, zur Lösung der vorstehend dargelegten Widersprüche eine grössere Menge des Spaltungsproductes der trimethylirten Äthylidenmilchsäure darzustellen, um die einheitliche Natur desselben bestätigen oder widerlegen zu können, und durch Darstellung des „Aldehyds“ nach Friedel und Silva Parallelversuche zu ermöglichen.
