

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf β -Trimethyläthylidenmilchsäure

von

Titus Schindler.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1892.)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure von mässiger Temperatur suchte C. Glücksmann¹ aus der β -Trimethyläthylidenmilchsäure, die durch Reduction mittelst nascirendem Wasserstoff aus Trimethylbrenztraubensäure, einem Oxydationsproduct des Pinacolins, dargestellt worden war, den bis dahin unbekanntem Trimethylacetaldehyd darzustellen. Es gelang demselben auch thatsächlich zu einem Körper zu kommen dessen Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung dem zu erwartenden Aldehyd entsprechen konnten, dessen Oxydationsproduct jedoch anstatt der erwarteten Trimethylelessigsäure den erhaltenen Zahlen zufolge Essigsäure, neben Kohlensäure war.

Da es dem genannten Forscher theils an nöthigem Ausgangsmaterial gebrach, theils andere Gründe ihn an der Fortsetzung seiner Untersuchungen hinderten, so habe ich im Einverständniss mit demselben den obigen Körper zum Gegenstande meines Studiums gemacht und will in Kürze die erhaltenen Resultate hier mittheilen.

¹ M. 1891, p. 356.

Die Darstellung der β -Trimethyläthylidenmilchsäure, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung des zu untersuchenden Körpers bildet, erfolgte genau nach der Vorschrift, die a. a. O. gegeben ist. Es wurden 375 g Pinakonhydrat durch verdünnte Schwefelsäure in Pinakolin übergeführt, das so gewonnene Product durch Oxydation mittelst alkalischem Permanganats in Trimethylbrenztraubensäure verwandelt und durch Natriumamalgam letztere zu Trimethyläthylidenmilchsäure reducirt. Bei der weiter folgenden Behandlung der Trimethylmilchsäure mit Schwefelsäure hielt ich mich ebenfalls genau an die Vorschrift Glücksmann's; ich gelangte auch thatsächlich zu einem ölartigen in Wasser ziemlich wenig löslichem Körper von aldehydartigem Geruch, welcher den angegebenen Siedpunkt von 94°C . zeigte; jedoch konnte ich bei der Fractionirung keine Fraction beobachten, die bei höherer Temperatur (wie Glücksmann gefunden hat) siedet, noch zeigte die bei der angegebenen Temperatur siedende Flüssigkeit die Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, die Farbe der durch SO_2 entfärbten Fuchsinlösung zu regeneriren etc. Dieser Mangel an Eigenschaften, die für Aldehyde im allgemeinen so charakteristisch sind, das indifferente Verhalten gegen Alkali, der scheinbar anormale Verlauf der Oxydation, sowie die bedeutende Verschiedenheit des Siedpunktes von dem des inzwischen von Tissier aus Trimethylelessigsäurechlorid durch Reduction gewonnenen Productes (S. P. 78°) legten die Vermuthung nahe, dass ein Isomeres des Trimethylacetaldehyds vorliege.

Der fragliche Körper ist auch thatsächlich das isomere Methylisopropylketon, wie aus den nachstehenden Proben ersichtlich ist.

Als specifisches Gewicht wurde für den sorgfältig getrockneten und constant siedenden Körper gefunden für 0°C . 0·823. Wischnegradsky¹ gibt für dieselbe Temperatur 0·822 an.

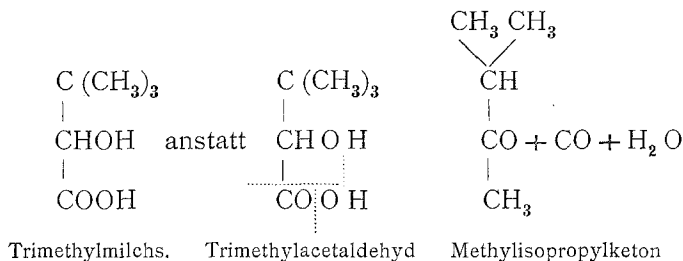
Ferner ist für das Methylisopropylketon sein Verhalten gegen Kaliumbisulfit charakteristisch. Das Keton gibt erst nach

¹ A. 190, 338.

langem und heftigem Umschütteln mit einer höchst concentrirten Bisulfitlauge einen krystallinischen Niederschlag, der sich hiebei plötzlich bildet. Ich habe bei der Darstellung der Bisulfitverbindung auf das geschilderte Verhalten geachtet und volle Übereinstimmung gefunden. Schliesslich habe ich durch Einwirkung von Hydroxylamin das Ketoxim dargestellt und dafür den angegebenen Siedepunkt von 153° C. gefunden.

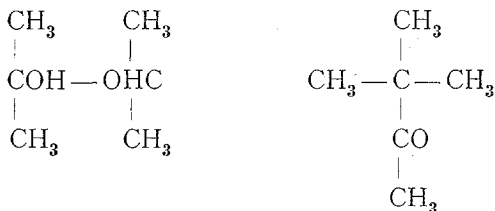
Die von Glücksmann beobachteten Aldehydreactionen dürften wohl von einer Verunreinigung (möglicherweise mit Trimethylacetaldehyd) herrühren.

Bei der Einwirkung von 90%iger Schwefelsäure von 50° C. auf Trimethylmilchsäure findet demnach eine interessante Umlagerung statt, so dass aus:



entsteht.

Es zeigt sich hier eine ähnliche Erscheinung wie bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Pinakon, indem



liefert.

Da der Fall nicht ausgeschlossen schien, dass die Trimethylmilchsäure im Laufe der Operationen, die zu ihrer Darstellung führen, bereits eine Umlagerung durchgemacht habe, so war es nöthig, die Existenz der drei an ein C gebundenen Methylgruppen in derselben nachzuweisen. Zu diesem

Zwecke wurde die Säure der Oxydation unterworfen. 5 g wurden mit der erforderlichen Menge Chromsäuregemisch oxydirt. Nach beendeter Einwirkung wurde das Oxydationsgemisch verdünnt und die entstandene flüchtige Säure mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingengt und gab Krystalle, die den Schmelzpunkt der Trimethylelessigsäure, nämlich 35.5° C. zeigten. Ein Theil der Krystalle wurde im Calciumsalz übergeführt, an welchem eine Krystallwasser- und Calciumbestimmung vorgenommen wurde.

1.4450 gr zwischen Filtrirpapier ausgepressten und trockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 126° C. $0.3179\text{H}_2\text{O} = 22\%$, während sich für $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}]_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ ¹ 22.93% berechnen. Beim Glühen des krystallwasserfreien Salzes ergaben 1.1271g 0.2650g CaO.

	Gefunden	Berechnet
CaO	23.51%	23.14%

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Trimethylelessigsäure.

Demnach enthält die Trimethylmilchsäure die drei Methylgruppen an ein C gebunden und die erwähnte Umlagerung erfolgt thatsächlich erst durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Trimethylmilchsäure.

Ein Versuch, den Trimethylacetaldehyd aus Trimethylmilchsäure durch Einwirkung von Salzsäure zu gewinnen, schlug fehl; weder in der Kälte, noch in der Siedhitze wird Trimethylmilchsäure von Salzsäure angegriffen. In beiden Fällen konnte ich die unveränderte Säure zurückgewinnen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Lieben für die Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit angedeihen liess, meinen besten Dank auszusprechen.

¹ Friedel und Silva, B. 6, S. 826; Butlerow gibt $5\text{H}_2\text{O}$ an.