

Über Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons

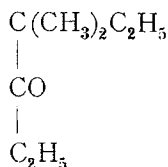
von

Paul Herschmann.

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

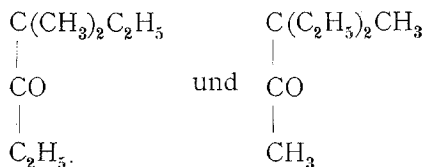
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1893.)

Nach den Angaben von Lawrinowitsch¹ entsteht bei der
Einwirkung von wässriger Schwefelsäure auf das Pinakon des
Methyläthylketons ein Pinakolin von der Constitution



welches bei der Oxydation mittelst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 eine
Säure mit C_6 im Molekül, Dimethyläthylelessigsäure neben
Essigsäure liefert. Diese Behauptung erscheint aber nicht
als ganz erwiesen, da infolge geringer Ausbeute an der ver-
muthlichen Dimethyläthylelessigsäure weder der Siedepunkt
dieser Säure noch eine Elementaranalyse von derselben
gemacht werden konnten, sondern dieselbe lediglich nach ihrem
Silbersalz bestimmt wurde. Nach der Theorie konnten aus dem
Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure zwei Pina-
koline entstehen, je nachdem eine Methyl- oder eine Äthylgruppe
sich umlagert:

¹ Ann. 185, 124.



Bei der Oxydation des ersten Pinakolins müssten Dimethyläthyllessigsäure neben Essigsäure, bei der seiner Isomeren Diäthylmethyllessigsäure neben Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen. Jedoch ist auch die Bildung von Essigsäure, welche Lawrinowitsch neben der vermuthlichen Dimethyläthyllessigsäure nachwies, für die Frage nach der Constitution des Pinakolins allein noch nicht entscheidend, da dieselbe auch bei der Oxydation des gewöhnlichen Pinakolins zu Trimethyllessigsäure entsteht, wie Glücksmann, Reformatski u. A. nachgewiesen haben, während nach der Theorie neben der höheren Säure nur Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen sollten.

Ich nahm daher diese Arbeiten wieder auf, ursprünglich, um die Constitution des von Lawrinowitsch erhaltenen Pinakolins sicher festzustellen, sodann auch, um an der aus der Oxydation gedachten Pinakolins entstehenden Säure Löslichkeitsbestimmungen vorzunehmen. Da die Darstellung des Pinakons nach Friedel und Silva (durch Reduction des entsprechenden Ketons mittelst nascirenden Wasserstoffes) nur eine Ausbeute von 10—12% liefert, so versuchte ich zunächst, es auf andere Weise darzustellen, erhielt aber dabei negative Resultate. Hierher gehört ein Versuch, die Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure vorzunehmen, wobei aber kein Pinakon entstand, ferner eine Reihe von Versuchen, aus Aceton und Isopropylalkohol durch eine aldolartige Condensation zum Pinakon zu gelangen. Es wurden Versuche in dieser Richtung unter Anwendung von Pottasche, Kali, essigsauerm Natron als Condensationsmittel (in der Kälte), und Condensationsversuche von Aceton mit Natriumisopropylat, Aceton, Isopropylalkohol und Bisulfitlauge (am Rückflusskühler) angestellt, verliefen aber mit negativem Erfolg; ebenso auch ein solcher, Pinakon durch Einwirkung von Wasser auf die Natriumverbindung des Acetons zu erhalten.

Ich kehrte daher behufs Darstellung des Pinakons zur Methode von Friedel und Silva zurück. Das Methyläthylketon wurde durch Spaltung des methylylirten Acetessigesters mittelst verdünnter Schwefelsäure (nach Böcking) gewonnen. Eine bessere Ausbeute an Methylacetessigester wurde dadurch erzielt, dass nach dem Abdestilliren des den Ester in Lösung haltenden Alkohols und Zugabe von Wasser (wodurch sich der grössere Theil des Esters ausscheidet) aus der wässerigen Schichte ein weitere Menge desselben noch durch Aussalzen mittels Chlorcalcium gewonnen wurde. Bei der Spaltung des methylylirten Esters bilden sich Methyläthylketon und Alkohol; letzterer wurde durch Waschen mittelst Chlorcalciumlösung grossentheils entfernt und sodann das ziemlich reine Keton der Reduction unterworfen. Nach beendigter Reaction wurde fractionirt und das nicht in Reaction getretene Keton abermals reducirt. Die Hauptmenge des gewonnenen Pinakons gieng nach beendigtem Fractioniren bei 203° constant über.¹ Bei längerem Stehen des flüssigen Pinakons schieden sich am Boden kleine, stäbchenförmige Krystalle aus, doch blieb die Hauptmenge flüssig. Um das Pinakon krystallinisch zu erhalten, wurde die Methode des fractionirten Ausfrierens in Anwendung gebracht; von dem in Kältemischung erstarrten Theile wurde der flüssige abgegossen und diese Behandlungsweise in Eis und in Wasser von 5° bis aufsteigend zu 25° fortgesetzt; durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wurden eine Reihe von Fractionen erhalten, von denen die letzte bei Zimmertemperatur fest blieb,¹ während der Schmelzpunkt der folgenden immer um je 5° tiefer lag. Ich nahm an, dass die bei Zimmertemperatur noch erstarrte Menge das Pinakon $C_8H_{18}O_2$ in ziemlich reinem Zustand darstelle, während in den theils oder ganz flüssigen Antheilen trotz des constanten Siedepunktes noch kleine Mengen von Verunreinigungen, vielleicht höher siedenden Producten, enthalten seien. Während ich noch mit vorliegender Arbeit beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Zelinski und Krapiw in (Z. [1], 24, 24—26, Ref. Ctr. Bl. 1893, Bd. I, 8, S. 383),

¹ Der Siedepunkt ist bei Lawrinowitsch mit $200-205$, der Schmelzpunkt mit 28° angegeben.

in welcher die Verfasser die Existenz zweier, wahrscheinlich stereoisomerer Modificationen des Pinakons des Methyläthylketons — einer festen und einer flüssigen — nachweisen, wodurch meine Beobachtungen vielleicht Erklärung finden.

Ich versuchte nun behufs Darstellung des Pinakolins das Pinakon — und zwar die reinste Fraction — mit Schwefelsäure von 33% in der Hitze zu behandeln. Dabei fand ich, dass die Fractionen viel niedriger überzugehen begannen, als Lawrinowitsch dies angibt; der Siedepunkt der niedrigsten Fraction lag bei 115—125° beim ersten Ausfractioniren; ausserdem ergaben sich zwei Hauptfractionen (130—135 und 148—153) während Lawrinowitsch nur eine Hauptfraction (145—150) erhalten hatte; anderseits fand ich, dass bei Behandlung von Pinakon in der Kälte mittels concentrirter Schwefelsäure nur eine Hauptfraction (148—153) entsteht, deren Siedepunkt also dem der höher siedenden Fraction aus der Behandlung mit verdünnter Säure in der Hitze entspricht. Ich verfolgte nunmehr den Verlauf dieser beiden Reactionen, indem ich Versuche mit mehr Substanz ausführte.

Zunächst wurde ein Theil des Pinakons unter Eiskühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, indem ich letztere zu dem bereits vorgekühlten Pinakon hinzutropfen liess; bei nicht genügend sorgfältiger Kühlung tritt starke Erwärmung und Geruch nach schwefliger Säure auf. Das Pinakon blieb mehrere Tage unter Kühlung in Berührung mit der Schwefelsäure, in der es sich vollkommen gelöst hatte. Sodann wurde die ganze Masse, welche sich dunkel gefärbt hatte, unter beständigem Umrühren in dünnem Strahl in Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene Schichte abgehoben, mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Hierbei gieng die Hauptmenge zwischen 153 und 160° über, zwei kleinere Fractionen wurden zwischen 160 und 170, 170—180° gesammelt, worauf das Thermometer rasch bis gegen 205° stieg, so dass ich anfangs glaubte, es läge noch unverändertes Pinakon vor. Es wurden daher die Fractionen 160—170° und 170—180° sammt dem Destillationsrückstand nochmals in der angegebenen Weise behandelt, bei der hierauf folgenden Destillation wurde aber keine neue Fraction 153 bis

160° erhalten, sondern nur 3 kleine Fractionen 160—170°, 170—180°, 180—190°, worauf ein dunkel gefärbter, harzartiger Rückstand blieb. Die Fraction 153—160°, welche noch etwas gefärbt war und bei längerem Stehen Harz ausschied, wurde noch mehrmals für sich destillirt, wobei ihr Siedepunkt sich auf 148—153° erniedrigte, somit, wie schon erwähnt, dem der höher siedenden Fraction aus der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze entsprach. Trotz wiederholtem Fractioniren gieng sie noch etwas gefärbt und trüb über, doch löste sich die Trübung wieder beim Stehen. Nachdem sie für die Analyse als genügend rein erachtet wurde, wurde diese vorgenommen.

0·1254 g Substanz lieferten 0·3407 g CO₂ und 0·1411 g H₂O

	In Procenten gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O
C....	74·10	75·00
H....	12·50	12·50

Die Zusammensetzung der Substanz stimmte also wenigstens sehr annähernd auf ein Pinakolin C₈H₁₆O.

Da die bereits gefundenen Thatsachen darauf hindeuteten, dass das Arbeiten mit verdünnter Säure in der Hitze das Auftreten der niederen Fractionen begünstige, so wurde ein zweiter Theil des Pinakons sofort in heisse Schwefelsäure von 5⁰/₁₀ eingetragen und mehrere Stunden erhitzt, das Reactionproduct abgehoben, bis zur neutralen Reaction gewaschen, mit den aus den Waschwässern durch mehrmalige Destillation gewonnenen Antheilen vereinigt, mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und sodann fractionirt. Die ersten Partien begannen bei 115° überzugehen, worauf bei 130 bis 135° die erste, bei 148—153° die zweite Hauptfraction folgte; hierbei zeigte sich das Auftreten der niedrig siedenden Fractionen in noch höherem Masse, als wie beim Arbeiten mit Schwefelsäure von 33⁰/₁₀.

Nach sehr sorgfältigem Ausfractioniren wurde zunächst die Analyse der Fraction 148—153 vorgenommen.

0·1670 g Substanz lieferten 0·4555 g CO₂ und 0·1854 g H₂O.

	Gefunden in Procenten	Berechnet für $C_8H_{16}O$
C.	74·38	75·00
H.	12·34	12·50

Die Substanz stimmte also in der Zusammensetzung wie im Siedepunkte mit dem durch Behandlung mit concentrirter Säure gewonnene Producte überein.

Zwei nach V. Meyer vorgenommene Dampfdichtebestimmungen ergaben (bei der Fraction aus der Behandlung in der Hitze) 126·2, respective 127 (berechnet 128).

Zur Entscheidung der Constitutionsfrage des Productes, welches mit dem von Lawrinowitsch beschriebenen in der Zusammensetzung, dem Siedepunkte und den sonstigen Eigenschaften übereinstimmte, wurde mittelst eines Gemenges von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Oxydation vorgenommen. Dieselbe begann schon in der Kälte, was sich durch Veränderung der Farbe der Lösung (von roth in grün), Wärmeentwicklung und einen auftretenden Säuregeruch kennzeichnete. Nachdem noch 24 Stunden über freiem Feuer erhitzt worden war, wurde das halbe Gewicht an Wasser zugegeben und mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Destillat destillirt, sodann mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt (um das unverändert gebliebene Pinakolin zu entfernen), zur Trockene eingedampft und aus der entstandenen trockenen Salzmasse die gebildeten Säuren mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure freigemacht. Hierbei schied sich über der wässerigen Flüssigkeit eine saure ölige Schichte ab, die nach dem Abheben stark nach Essigsäure roch. Sie wurde daher noch mehrmals mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und ohne vorhergegangene Trocknung überdestillirt; es giengen einige Tropfen bei 100—185°, sodann die ganze Menge bei 185—191 (uncorr.) über; dieser Siedepunkt stimmt mit dem für Dimethyläthylelessigsäure angegebenen annähernd überein. In Kältemischung erstarrte die Säure theilweise zu Krystallen. Das Silbersalz, durch Fällung mittelst Silbernitrat gewonnen, wurde unter Benützung eines Platinmantels verbrannt, wobei gleichzeitig die Bestimmung des Silberrückstandes vorgenommen wurde:

1. 0·1297 g Silbersalz lieferten 0·1509 g CO₂, 0·0584 g H₂O und 0·0631 g metallisches Ag.

2. 0·1442 g lieferten 0·1684 g CO₂, 0·0656 g H₂O und 0·0702 g metallisches Ag.

	Gefunden in Procenten		Berechnet für C ₆ H ₁₁ AgO ₂	Für C ₇ H ₁₃ AgO ₂
C . . .	1. 31·73	2. 31·90	32·29	35·44
H . . .	1. 5·00	2. 5·06	4·93	5·49
Ag . .	1. 48·65	2. 48·68	48·43	45·57

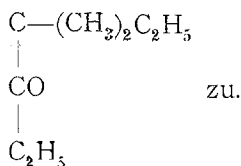
Es entsteht also bei der Oxydation dieses Pinakolins Dimethyläthyllessigsäure, wie dies durch den Siedepunkt der Säure, ihre Zusammensetzung und die Art, wie sie bei starker Abkühlung krystallisirt, nachgewiesen ist.

Die saure, wässrige Schichte, von der die Dimethyllessigsäure abgehoben worden war, wurde, um sie vollständig von etwa gelöster Dimethyläthyllessigsäure zu befreien, genau neutralisirt, hierauf einige Centigramme Schwefelsäure zugesetzt und überdestillirt; im Anfang giengen noch einige Öltropfen über, welche sich dann in dem übergehenden Wasser und Essigsäure lösten. Der Destillationsrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, überdestillirt und aus einem Theil des Destillats das Silbersalz dargestellt; dasselbe erwies sich als das der Essigsäure.

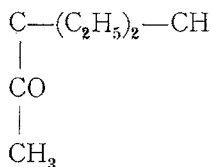
0·1177 g Silbersalz lieferte 0·0754 g metallisches Ag.

	Gefunden in Procenten	Berechnet für C ₂ H ₃ AgO ₂	Für C ₃ H ₅ AgO ₂
Ag . . .	64·07	64·67	59·67

Da bei der Oxydation des bei 148—153° siedenden Pinakolins Dimethyläthyllessigsäure und Essigsäure entstehen, so kommt ihm die Formel



Es lag nun die Vermuthung nahe, dass in der Fraction 130—135 das dem bereits nachgewiesenen Pinakolin isomere von der Form



enthalten sei; die an dieser Fraction vorgenommene Elementaranalyse wies jedoch auf zu hohen Kohlenstoffgehalt hin:

1. 0·2019 g Substanz lieferten 0·2283 g H₂O und 0·5986 g CO₂.

2. 0·1140 g lieferten 0·1303 g H₂O und 0·3362 g CO₂.

	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O	Gefunden in Procenten	
C ...	75·00	1. 80·05	2. 80·44
H ...	12·50	1. 12·56	2. 12·71

Es konnte nun die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der gleichzeitig erfolgten Entstehung eines Kohlenwasserstoffes zuzuschreiben sein, und zwar durch Austritt von zwei Molekeln Wasser aus dem Pinakon; in der That wurde ein Kohlenwasserstoff durch die Elementaranalyse in der niedrigsten Fraction nachgewiesen:

0·1529 g Substanz lieferten 0·4840 g CO₂ und 0·1746 g H₂O

	Gefunden in Procenten	Berechnet für C ₈ H ₁₄	Für C ₈ H ₁₆
C ...	86·33	87·27	85·71
H ...	12·69	12·73	14·29

Um den Kohlenwasserstoff im reinen Zustand zu erhalten, wurde die niedrigste Fraction gesondert fractionirt; die Hauptmenge gieng hiebei zwischen 117—121° über, bei welcher Temperatur also der Kohlenwasserstoff siedet. Die niedrigste Fraction (110—117) enthielt eine kleine Menge eines scharf und widrig, etwa wie Allylalkohol, riechenden Productes. Zu

einer Analyse war die vorhandene Menge nicht hinreichend. Der Kohlenwasserstoff stellt eine angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

Nachträglich erst gelangte zu meiner Kenntnis, dass bereits Couturier¹ die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} als Nebenproduct bei der Bereitung des Pinakolins aus gewöhnlichem Pinakon nachgewiesen hat; diese Arbeit war mir entgangen, so dass ich die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes unabhängig von ihm gefunden habe. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes geht jedoch nur in der Wärme mit verdünnter Säure vor sich, während sie in der Kälte mit concentrirter Säure nicht statthat. Der von mir nachgewiesene Kohlenwasserstoff liess sich ohne Weiteres nach vollendetem Fractioniren durch die Elementaranalyse in der niedersten Fraction auffinden, während Couturier in dieser nur den Hinweis auf einen solchen durch zu hohen Kohlenstoffgehalt fand und den Kohlenwasserstoff selbst erst durch anderweitige Operationen isoliren konnte. Immerhin liess sich der Kohlenwasserstoff, der aus dem Pinakon des Methyläthylketons entsteht, auch durch sorgfältigstes Fractioniren nur zum Theil isoliren, während seine Hauptmenge in der 1. Hauptfraction (130—135) und den angrenzenden Fractionen enthalten war, wie durch die Elementaranalyse und den Umstand nachgewiesen wurde, dass diese energisch Brom addirten.

Eine in Schwefelkohlenstofflösung vorgenommene Bromaddition verlief anfangs unter starker Wärmeentwicklung ziemlich stürmisch, weshalb sie in Kältemischung vorgenommen wurde.

0·3961 g Kohlenwasserstoff addirten 1·150 g Brom (berechnet 1·152 für Addition von 4 Bromatomen).

Der Kohlenwasserstoff gehört also der Reihe C_nH_{2n-2} an und entspricht der Formel C_8H_{14} . Sein Bromid erstarrte selbst in Kältemischung nicht, sondern verwandelte sich bloss in ein sehr zähes Öl. Bei längerem Stehen nahm der Kohlenwasserstoff eine dicke Consistenz an und als er nun der Destillation unterworfen wurde, zeigte sich, dass ein Theil sich in ein hoch

¹ Bl. [3] 4, 31.

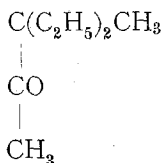
(gegen 200—230) siedendes Product verwandelt habe. Eine an diesem Product vorgenommene Elementaranalyse ergab einen Sauerstoffgehalt des Productes, und zwar die Aufnahme von circa 2 Atomen Sauerstoff per Molecül. Dass der Kohlenwasserstoff wirklich fähig ist, sich direct mit freiem Sauerstoff zu verbinden, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan, indem die Substanz über Quecksilber in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre gebracht wurde. Dabei trat erhebliche Volumabnahme des Sauerstoffes ein.

Um den mit dem Kohlenwasserstoff gemengten Körper zu isoliren, wurden die vereinigten Fractionen 130—135 und 135—140 unter sorgfältigster Kühlung (namentlich um Substitution zu verhindern) mit Brom behandelt. Trotzdem trat gegen Ende der Reaction Entwicklung von Bromwasserstoff ein, welcher nebst dem überschüssigen Brom durch Waschen mit sehr verdünntem Alkali entfernt wurde; sodann wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vacuum vom Bromid abdestillirt. Das nach wiederholter Vacuumdestillation klare und farblose Product wurde sodann unter gewöhnlichem Druck destillirt, wobei es den Siedepunkt 132—139 aufwies; doch konnte es nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Es stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit von kampferartigem Geruch dar.

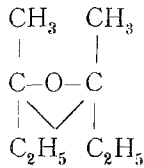
0·1500 g ergaben bei der Verbrennung 0·4083 g CO₂ und 0·1634 g H₂O.

	Gefunden in Procenten	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O
C	74·24	75·00
H	12·10	12·50

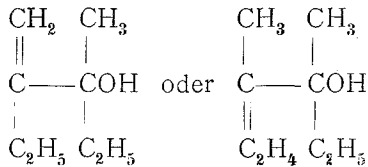
Höchst wahrscheinlich lag also ein dem bereits nachgewiesenen Pinakolin isomerer Körper vor. Es konnte nun der Constitution nach das Pinakolin



oder einen diesem isomeren Äther von der Form



vorstellen. Der ungesättigte Alkohol



welcher ebenfalls durch Austritt von einem Molekel Wasser entstehen könnte, war nach der Behandlung mit Brom ausgeschlossen, da er gleichfalls Brom addiren müsste; aber auch der Äther war nicht wahrscheinlich, da der aus dem Pinakon des Acetons dargestellte Äther mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung Pinakon zurückbildet, was hier nicht wahrgenommen wurde.

Da es darum höchst wahrscheinlich war, dass der Körper ein Pinakolin darstelle, so wurde die Oxydation wie oben vorgenommen. Hiebei sollten Diäthylmethylelessigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen. In der That fand lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt; als Reactionsproduct trat aber keine höhere Säure, sondern nur Essigsäure auf, welche durch das Silbersalz nachgewiesen wurde.

0·1543 g Silbersalz lieferten 0·0997 g metallisches Ag

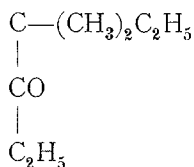
Gefunden Ag in Procenten	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$
64·61	64·67

Es ist nicht gerade unwahrscheinlich, dass die Essigsäure nur durch zuweitgegangene Oxydation entstanden ist, da ja stets bei der Oxydation der Pinakoline ein nicht unbeträchtlicher Theil der entstehenden höheren Säure in Essigsäure

umgewandelt wird. Leider konnte aber wegen zu geringer Menge die Oxydation des Körpers $C_8H_{16}O$ nicht wiederholt werden, so dass die Frage nach dessen Constitution offen bleibt. Vielleicht könnte man, um ihn in besserer Weise vom Kohlenwasserstoff zu trennen, den Siedepunkt des letzteren durch die von mir gefundene Sauerstoffabsorption erhöhen und dann ausfractioniren.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lauten zusammengefasst, wie folgt:

1. Das angewandte Pinakon gibt mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte lediglich das Pinakolin



2. mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gibt es neben einer ziemlich geringen Menge dieses Körpers bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} und einen dem obigen Pinakolin isomeren Körper $C_8H_{16}O$. Die Reaction verläuft complicirter als bisher angenommen wurde.

Zum Schlusse gestatte ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Lieben auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung bei Ausführung vorliegender Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.
