

Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrat

von

Carl Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1895.)

Im Begriffe meine vor Jahren begonnenen Untersuchungen über die Derivate des Pinakolins¹ wieder aufzunehmen, wollte ich mir zunächst eine grössere Menge des Ausgangsmateriales verschaffen. Hiezu stehen mir nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft zwei Wege offen: Erstens die Darstellung des Pinakolins aus Pinakon und Schwefelsäure nach Fittig,² ein Weg, den ich seinerzeit ausschliesslich benützte; zweitens die Gewinnung desselben durch trockene Destillation des Calciumisobutyrats, wobei sich nach Barbaglia und Gucci³ Pinakolin bilden sollte. Die dritte bekannte Darstellungsmethode aus Zinkmethyl und Trimethylacetchlorid nach Butlerow⁴ kann nicht in Betracht kommen, weil bei aller Würdigung des theoretischen Werthes dieser Reaction dieser Weg viel zu kostspielig und daher praktisch unbrauchbar ist.

Die Bildung des Pinakolins aus dem Calciumisobutyrat hätte für mich noch ein weiteres Interesse. Entsteht bei der trockenen Destillation wirklich das Pinakolin, so durfte ich hoffen, dass alle oder wenigstens einige Kalksalze der dialkylierten Essigsäuren zu neuen Pinakolinen führen könnten. Nun

¹ Monatshefte, X, S 770; XII, S. 356.

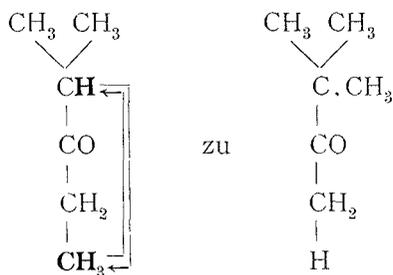
² Annalen, 114, S. 56.

³ Berliner Berichte, 13, S. 1572.

⁴ Annalen, 174, S. 125.

sind die dialkylierten Essigsäuren im Wege der Acetessigsäure- und Malonsäuresynthesen erhaltbar, und thatsächlich sind auf diesem Wege eine Reihe von Säuren gewonnen worden, die die Structurtheorie vorhersagen konnte. Dahingegen sind allgemein gültige Methoden zur Darstellung der trialkylierten Essigsäuren bisher unbekannt; hierin ist die Erklärung zu suchen, warum gerade viele dieser Säuren im System der bekannten Verbindungen fehlen. Erwägt man nun, dass die dialkylierten Essigsäuren bei der trockenen Destillation ihrer Calciumsalze zu Homologen des Pinakolins und diese durch Oxydation zu trialkylierten Essigsäuren führen könnten, so erschiene die den Acetessig- und Malonsäuresynthesen gezogene Schranke insoweit behoben, als in unmittelbarem Anschlusse an diese Synthesen die Darstellung gewisser trialkylierter Aceton- und Essigsäurederivate ermöglicht wäre.

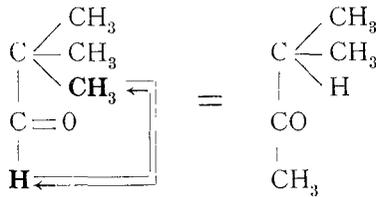
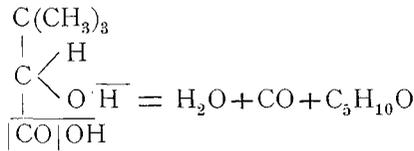
Die Entstehung des Pinakolins aus dem Calciumisobutyryl setzt ganz analog der Überführung des Pinakons in Pinakolin eine Atomumlagerung voraus; das tertiär gebundene Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe müsste eine quaternäre Kohlenstoffbindung erfahren. Am einfachsten liesse sich der Fall so erklären, dass das intermediär sich etwa gebildete Äthylisopropylketon durch Atomumlagerung eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom ausgetauscht habe:



Dass ähnliche Atomumlagerungen auch im umgekehrten Sinne stattfinden, ist ohnehin experimentell erwiesen, da bei Einwirkung von Schwefelsäure auf β -Trimethyläthylidenmilchsäure unter Wasser- und Kohlenoxydabspaltung¹ statt des

¹ Monatshefte, XII, S. 356.

erwarteten Aldehyds der Trimethylessigsäure sich Isopropylmethylketon¹ bildet:



Theoretisch unmöglich ist deshalb die Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutyrate nicht. Nur scheint mir, dass der von Barbaglia und Gucci geführte Beweis für die Identität mit dem wirklichen Pinakolin etwas mangelhaft ist, und dies ist auch der Grund gewesen, warum ich es für nicht überflüssig hielt, ihre Versuche zu wiederholen.

Barbaglia und Gucci fanden, dass bei der trockenen Destillation des entwässerten reinen Calciumisobutyrate neben einer von etwas gelöster Isobuttersäure sauer reagierenden wässrigen Flüssigkeit als Hauptproduct ein öliges obenauf schwimmendes, fluorescentes, rothbraun gefärbtes Destillat entstehe, dessen Gewicht circa ein Dritteltheil des angewandten Salzes betrage. Nach entsprechender Reinigung isolirten sie aus der öligen Partie durch Ausfractionirung Isobutylaldehyd, Pinakolin, Diisopropylketon, welches sich als Hauptproduct gebildet und etwa den dritten Theil des ganzen Rohproductes ausmacht, und eine auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ stimmende ungesättigte Verbindung.

Im Ganzen und Grossen fand ich ihre Angaben bestätigt; nur bezüglich des für mich gerade wichtigsten Körpers, des Pinakolins, gelangte ich leider zu einem anderen Resultate. Die genannten Herren führen für ihr »Pinakolin« allerdings den

¹ Schindler, Monatshefte, XIII, S. 647.

passenden Siedepunkt 105—106° C. und die Elementaranalyse an und erwähnen überdies, dass ihr Körper keine alkoholischen Eigenschaften besitze und sich mit Natriumbisulfit nicht verbinde. Aber ausser dem Siedepunkte sind die Angaben wenig beweisend, weil sie ebenso gut auf ein anderes C₆-Monoketon passen. Eine weitere chemische Reaction, die in diesem Falle ungleich beweiskräftiger ist, waren sie allerdings, da zur Zeit der Veröffentlichung ihrer Arbeit eine solche nicht bekannt war, ausser Stande zu Rathe zu ziehen. Seither habe ich aber das Pinakolin in guter Ausbeute in Trimethylbrenztraubensäure und diese in das entsprechende Phenylhydrazon überzuführen vermocht, so dass wir gegenwärtig in der Darstellung der letzteren für das Pinakolin eine äusserst charakteristische Identitätsreaction besitzen, auch kleine Mengen des Pinakolins in Gemischen nachzuweisen.

Die trockene Destillation des Calciumisobutyrate, von dessen Reinheit ich mich vorerst überzeugte, nahm ich in dünnwandigen, kupfernen Röhren vor, die sich nach meinen wiederholten Erfahrungen hiezu vorzüglich eignen. Mit dem im Wasserbade entwässerten Salze wurde in dünner Schichte ein Kupferrohr gefüllt und im Verbrennungsofen erwärmt; ich vermied auf diese Art eine zu weit gehende Zersetzung und das Auftreten grösserer Mengen gasförmiger, nicht condensirbarer Producte. Erst gegen Ende der Reaction wurde das Kupferrohr zur Rothgluth erhitzt.

Das braune, ölige Destillat habe ich einigemal mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium entwässert. Nach Ausfractionirung des Isobutylaldehyds wurde der ganze Rest, da er sauer reagirte, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Wasserbade erhitzt. Nach der mittelst Scheidetrichters vorgenommenen Trennung von der wässrigen Schichte ist das Öl abermals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden.

Die wiederholte Ausfractionirung förderte schliesslich ein zwischen 93—94°, ferner ein zwischen 114—116° C. siedendes Öl; die weitere Partie siedete zwischen 124—126° C., was auf das Diisopropylketon hindcutet; noch eine weitere Fraction,

mit dem Siedepunkte circa 150° , die ich nur in ganz geringer Menge isoliren konnte, addirt in essigsaurer Lösung Brom, so dass ich berechtigt zu sein glaube, selbe als eine ungesättigte Verbindung anzusprechen. Endlich hinterblieb eine ganz kleine Menge einer dicken, dunkelgefärbten Flüssigkeit, die ich nicht weiter untersuchte.

Die zwischen $93-94^{\circ}$ C. siedende Fraction gab ein bei 153° C. siedendes Oxim und dürfte daher als Methylisopropylketon zu identificiren sein.

Auffallend ist es, dass die Fraction $100-110^{\circ}$ sich während der Ausfractionirung beständig verminderte; das Thermometer kam nicht zur Ruhe, und es war unmöglich, eine einheitliche Fraction zu isoliren.

Im Gegensatze zu Barbaglia und Gucci fand ich demnach kein Pinakolin vor, dafür aber neben Methylisopropylketon ein zwischen $114-116^{\circ}$ C. (uncorr.) constant siedendes Öl, dessen Ausbeute sogar den fünften Theil des Rohdestillates betrug. Diese Fraction riecht eigenthümlich pfeffermünzartig an Methylisopropylketon, nicht aber im geringsten an Pinakolin erinnernd; sie besitzt keine alkoholischen Eigenschaften. Mit concentrirter Natriumbisulfidlösung geschüttelt, löste sie sich unter Erwärmung auf; aber selbst nach längerer Zeit — unter öfterem Umschütteln — erfolgte keine feste, krystalinische Abscheidung. Die Elementaranalyse und die Dampfbestimmung führten zu der Molecularformel $C_6H_{12}O$, einer Grösse, die einer Isomeren des Pinakolins entspricht. Die Elementaranalyse ergab:

0·3248 g Substanz lieferten 0·854 g CO_2 und 0·353 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
C	71·7	72·0
H	12·07	12·0

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer (im Anilindampfe) erhielt ich folgende Werthe:

0.1121 g Substanz verdrängten 29.1 cm^3 feuchter Luft (Barometerstand 737.4 mm , Temperatur 21.5° C).

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$
Moleculargewicht	98.6	100

Zur weiteren Charakterisirung habe ich die Fraction 114° bis 116° C . mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydirt. Die Oxydationsmethode mit Chromsäure ist freilich seit Popoff's Arbeiten zur Constitutionslösung der Ketone herangezogen worden; ich bin aber durch eine Reihe einschlägiger Arbeiten, die ich später zu veröffentlichen gedenke, zu der Überzeugung gelangt, dass sich für diesen Zweck das alkalische Kaliumpermanganat besser eigne.

5 g der Substanz wurden genau in der in den Monatsheften, X, S. 771 angegebenen Weise oxydirt. Der vom Äther befreite Auszug der Säuren reagirte nicht mit Phenylhydrazinacetat und schied in der Kälte Krystalle ab. Die Mutterlauge besass einen deutlichen Isobuttersäuregeruch.

Die abgepressten, aus Wasser einigemal umkrystallisirten Nadeln erwiesen sich als reine Oxalsäure.

0.1525 g bis zur Gewichtsconstanz bei 100° C . getrockneter Substanz verbrauchten in schwefelsaurer Lösung 33.9 cm^3 einer Kaliumpermanganatlösung (Titer 0.00316 g), entsprechend 0.1526 g Oxalsäure.

Die flüssig gebliebene Partie lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen von Oxalsäure befreien. Das gewonnene saure Destillat wurde mit titrirter Kalilauge genau neutralisirt und hierauf mit der Hälfte der zur Bindung der Kalilauge nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt und mit Äther erschöpft. Nach abermaligem Versetzen des wässrigen Rückstandes mit zureichender Menge Schwefelsäure und Behandlung mit Äther liess sich noch eine weitere Säurefraction isoliren. Beide Säurefractionen habe ich mittelst Silberoxyd in Silbersalze verwandelt und letztere analysirt.

I. Fraction (schwächere Säure): 0.3097 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.1715 g metallisches Silber.

II. Fraction (stärkere Säure): 0·2494 g des trockenen Silbersalzes wogen nach dem Glühen nur noch 0·1394 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_9AgO_2$
Ag	55·3	55·91	55·3

Die Oxydation führte demnach zur Bildung von Oxal- säure und wesentlich Isobuttersäure. Letztere wurde noch weiter identificirt: Die beiden vorerwähnten Säurefractionen in die entsprechenden Kalksalze übergeführt, gaben wässrige Lösungen, die, in der entsprechenden Concentration erhitzt, sich nicht trübten.

Das Oxydationsergebniss beweist, dass die Fraction 114° bis 116° C. ein Keton ist.

Von den sechs structurtheoretisch möglichen Hexanonen sind alle bereits dargestellt worden. Bei Identificirung des in Rede stehenden Ketons kommen aber nur zwei Isomere in Betracht: das Methylisobutylketon und Äthylisopropylketon. Das Methylisobutylketon siedet nach Frankland und Duppa¹ bei 114°, nach Wagner² bei 115·5° C. und soll sich mit NaHSO₃ verbinden. Für das Äthylisopropylketon gibt zwar Pawlow³ einen Siedepunkt 117—119°; Wagner⁴ berichtet aber, dass der Körper bei 113·8—114° C. siedet; die Natrium- bisulfitverbindung gelang nicht.

Die specifischen Gewichte der beiden Ketone werden in der Literatur von den einzelnen Beobachtern immerhin so abweichend angeführt — es liegt das in der Natur der Sache — so dass ich auf diesem Wege zu einem brauchbaren Resultate zu gelangen verzichten musste; die Unterschiede des specifischen Gewichtes der bekannten Hexanone sind überdies zu gering. Weitere Identificirungsconstanten fehlen. Ob mein Keton

¹ Annalen, 145, S. 82.

² Journal der russischen chemischen Gesellschaft, 16, S. 703; cf. Beil- stein's Handbuch der organischen Chemie, I. Bd.

³ Ibid. 8, S. 242.

⁴ Ibid. 16, S. 697.

mithin Methylisobutylketon oder Äthylisopropylketon ist, kann ich endgiltig nicht beantworten; für die Annahme des letzteren sprechen indess einige Thatsachen, die mir wichtig genug zu sein scheinen.

Nach den Untersuchungen von W. Oechsner¹ bilden sich bei der trockenen Destillation des normalen Calciumbutyrats Methylpropylketon, Äthylpropylketon und Dipropylketon; es ist nicht zu gewagt, für das Isobutyrat die Bildung der analogen Isopropylverbindungen vorauszusetzen, umso mehr, als diese Analogie bezüglich zweier Producte, des Methylisopropyl- und des Diisopropylketons, ohnehin experimentell erwiesen ist. Ferner lassen sich auch die Oxydationsproducte ungezwungener aus dem Äthylisopropylketon erklären. Die Oxydation des Methylisobutylketons hätte zu Isovaleriansäure, deren Bildung auch Wagner constatirte, führen können. Gemäss der vormitgetheilten Analyse der Silbersalze hat sich aber bei der Oxydation der Fraction 114—116° keine mehr als vier Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Säure gebildet. Das Äthylisopropylketon kann von vornherein keine Valeriansäure bei der Oxydation liefern. Endlich wäre noch zu berücksichtigen, dass mir die Darstellung der Bisulfitverbindung nicht gelang.

Ich habe nur noch den positiven Beweis für die Abwesenheit von Pinakolin, das sich nach Barbaglia und Gucci bilden solle, zu führen.

Der bei der Ausfractionirung sich ergebende, zwischen 100—110° C. siedende Antheil, der, wie ich schon erörterte, durchaus nicht einheitlich aussah, hätte naturgemäss das etwa entstandene Pinakolin enthalten müssen. Derselbe wurde in gleicher Weise wie die Fraction 114—116° C. mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydirt und weiter verarbeitet. Die ätherische, die sauren Producte der Oxydation enthaltende Ausschüttelung gab nach Abdestillirung des Äthers mit Phenylhydrazinacetat keinen Niederschlag.

Als ich behufs einwandfreier Beweisführung das Gemisch von 2.49 g der Fraction 100—110° C. und 0.42 g des aus

¹ Berliner Berichte, 8, S. 1195.

Pinakon gewonnenen Pinakolins in derselben Art (9.3 g KMnO_4 , 3.0 g NaOH) oxydirte, erhielt ich ein saures Product, das mit Phenylhydrazinacetat einen nicht zu geringen, gelben Niederschlag gab, der nach Umkrystallisirung aus verdünntem Alkohol durch die charakteristischen, langen, bei $157-158^\circ \text{C}$. schmelzenden Nadeln als Phenylhydrazon-Trimethylbrenztraubensäure sich identificiren liess. Es ist hiemit erwiesen, dass sich auf diese Weise sogar geringe Mengen des Pinakolins in Gemengen mit anderen Ketonen hätten nachweisen lassen müssen, dass mithin bei der trockenen Destillation des Calciumisobutyrate das Pinakolin sich überhaupt nicht gebildet hat.

Barbaglia und Gucci berichten über die Details ihrer Operationen nicht. Ich habe das Calciumisobutyrate auch aus gläsernen und eisernen Röhren destillirt, aber niemals die Bildung des Pinakolins beobachtet. Aus den eingangs skizzirten theoretischen Gründen wäre interessant zu erfahren, ob überhaupt nicht oder unter welchen Bedingungen nur die Bildung des Pinakolins erfolge. Bezügliche Controlarbeiten von anderer Seite sind daher wünschenswerth.
