

Zur Kenntniss des Pinacolins

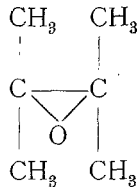
von

Dr. C. Pomeranz.

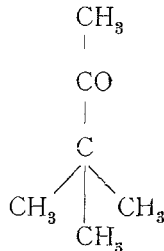
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

M. Delacre hat vor einiger Zeit zwei Abhandlungen in den Compt.-rend., CXXII, p. 1202 und CXXIII, p. 245, veröffentlicht, in welchen er, gestützt auf seine Untersuchungen der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Pinacolin und von Jodwasserstoff auf den Pinacolinalkohol, die Ansicht ausspricht, man müsse dem Pinacolin die zuerst von Friedel und Silva aufgestellte symmetrische Strukturformel



beilegen und die Butlerow'sche Ketonformel

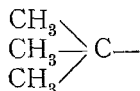


fallen lassen. Der Verfasser erwähnt zwar des Tetramethyläthylenoxyds, welches von Eltekow durch Addition von unterchloriger Säure zu Tetramethyläthylen und Behandlung des Chlorhydrins mit Ätzkali erhalten wurde, meint jedoch, dass

bei diesen Reactionen eine Molecularumlagerung nicht ausgeschlossen sei und daher die dem Tetramethylenoxyd zugeschriebene Structurformel dem Pinacolin zukomme.

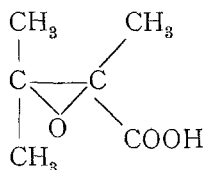
So unwahrscheinlich auch diese Ansicht war — in Folge der ausgesprochenen Ketonnatur des Pinacolins und der Bildung von Trimethyllessigsäure bei der Oxydation —, so schien dieselbe dennoch durch die Resultate der Arbeiten von Glücksmann¹ und Schindler,² welche im Lieben'schen Laboratorium einige Jahre vorher ausgeführt worden waren, eine wichtige Stütze zu erhalten.

Glücksmann hatte nämlich durch Oxydation des Pinacolins $C_6H_{12}O$ mit alkalischer Permanganatlösung eine Keton-säure $C_6H_{10}O_3$ erhalten, welche er Trimethylbrenztraubensäure nannte und durch Reduction mit Natriumamalgam in eine Oxy-säure $C_6H_{12}O_3$, die Trimethylmilchsäure überführen, konnte. Er zeigte ferner, dass die Trimethylmilchsäure $C_6H_{12}O_3$ beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von CO und Wasser einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ liefert, welcher, wie später Schindler nachwies, mit dem Methylisopropylketon identisch ist. Gleichzeitig wiesen aber die beiden Forscher nach, dass sowohl in der Trimethylbrenztraubensäure, als auch in der Trimethylmilchsäure der Tertiärbutylrest



noch präexistiren müsse, da beide Säuren durch Oxydation Trimethyllessigsäure in fast quantitativer Ausbeute liefern.

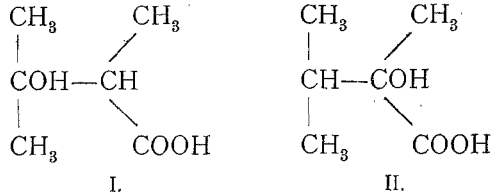
Nimmt man nun die symmetrische Formel des Pinacolins von Delacre als richtig an, dann müsste der Keton-säure von Glücksmann $C_6H_{10}O_3$ die Structurformel



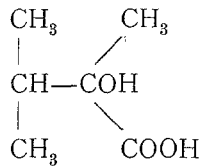
¹ Monatshefte, 1891, S. 356.

² Monatshefte, 1892, S. 647.

und der Oxysäure $C_6H_{12}O_3$ eine der beiden folgenden zukommen:



Nur die Säure II könnte dann beim Erwärmen mit Schwefelsäure in CO, Wasser und Methylisopropylketon zerfallen. Es müsste daher, die Richtigkeit der Delacre'schen Pinacolinformel vorausgesetzt, die Oxysäure $C_6H_{12}O_3$ von Glücksmann mit der Methylisopropoxyessigsäure



identisch sein.

Da letztere noch nicht bekannt ist, so habe ich dieselbe synthetisch aus Methylisopropylketon und HCN dargestellt und mit der Glücksmann'schen Säure verglichen.

Methylisopropoxyessigsäure.

10 g Methylisopropylketon wurden in ätherische Lösung nach der Methode von Wislicenus und Urech mit der berechneten Menge von Cyankalium und rauchender Salzsäure behandelt, nach beendigter Reaction der Äther verdunstet und das zurückbleibende Cyanhydrin einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salzsäure stehen gelassen. Nach etwa sechs Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, hierauf im Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Säure in Form eines dicken Öles, welches nach einigen Tagen im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrte

Die aus wenig Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirte Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich und schmilzt bei 63° C.

Die Analyse der Säure ergab folgendes Resultat:

0·1834 g Substanz lieferten 0·3654 g Kohlensäure und 0·1516 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C	54·33	54·54
H	9·18	9·09

Herr Prof. Dr. F. Becke, Vorstand des Mineralogischen Institutes der deutschen Universität in Prag, hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung der Säure auszuführen und theilt mir darüber Folgendes mit.

Die Krystalle sind zu krystallographischen Messungen nicht geeignet; doch lässt sich Folgendes aussagen:

Die Krystalle sind monoklin, gestreckt nach der *b*-Axe. Sie sind tafelförmig nach einer Fläche der Zone [010], vollkommen spaltbar nach einer zweiten Fläche derselben Zone, welche mit ersterer einen Winkel von circa 73° bildet. Die Tafelfläche sei (100), die Spaltfläche (001). Beide zeigen gerade Auslöschung und bei konoskopischer Untersuchung monosymmetrische Interferenzbilder.

Auf (100) ist der Austritt der optischen Normale *b* zu beobachten. Der Mittelpunkt der Hyperbelfigur ist in der Symmetrieebene wenig nach unten verschoben. Die Normale liegt somit im Raume zwischen 100 und 00 $\bar{1}$ und bildet einen kleinen Winkel mit der Normalen auf 100. Die isochromatischen Curven, welche jedoch nur bei dünnen Platten sichtbar werden, haben in der Richtung der Symmetrieebene fallende, in der Richtung der Symmetrieaxe steigende Interferenzfarben; da in der ersteren Richtung *a* liegt, ist der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Auf Spaltplättchen nach (001) sieht man ein hübsches Interferenzbild mit engen Ringen, welches erkennen lässt, dass die Ebene der optischen Axen quer zur Symmetrieebene liegt,

dass der Winkel der optischen Axen klein ($2E = 17^\circ$ circa), die Dispersion $\rho < v$ ist. (Die Hyperbeln zeigen an der convexen Seite einen eigenthümlich grünen, an der concaven Seite einen weinrothen Saum.) Horizontale Depression ist nicht sicher erkennbar.

Die Ebene der optischen Axen weicht von der Normalen auf 001 nach hinten ab (scheinbarer Winkel $= 24^\circ$ circa); die Ebene der optischen Axen liegt somit in dem Raume zwischen den Normalen von 001 und $\bar{1}00$. Die auf 001 sichtbare Mittellinie entspricht α , übereinstimmend mit der Beobachtung auf (100).

Die ermittelten Daten lassen sich mit den Angaben Dr. Hockauf's über die Trimethyläthylidenmilchsäure (Monatshefte, X, 1889, S. 779) nicht in Einklang bringen.

Aus den vorstehenden Daten ergibt sich mit Sicherheit, dass die Glücksmann'sche Trimethylmilchsäure mit der Methylisopropoxyoessigsäure nicht identisch sein kann.

Somit fällt auch diese Stütze der an und für sich unwahrscheinlichen Pinacolinformel von Delacre.

Man könnte vielleicht, durch das in mancher Beziehung merkwürdige Verhalten des Pinacolins veranlasst, die Identität der aus dem Pinacolin durch Oxydation entstehenden Säure $C_5H_{10}O_2$ mit der synthetischen Trimethyleessigsäure in Zweifel ziehen. Ich bin auch dieser Frage nicht aus dem Wege gegangen und habe die beiden Säuren, sowohl die aus dem Pinacolin, als auch die von Butlerow zuerst aus Tertiärbutyljodid und $Hg(CN)_2 \cdot 2KCN$ und Verseifung des Cyanids gewonnene selbst dargestellt und mit einander verglichen.

Zwar hat schon Butlerow die Identität seiner Säure mit der von Friedel und Silva aus dem Pinacolin erhaltenen ausgesprochen und durch zahlreiche Belege dargethan; es findet sich jedoch an einer Stelle der betreffenden Abhandlung ein Widerspruch mit den Angaben von Friedel und Silva.

Friedel und Silva, und übereinstimmend mit diesen auch Glücksmann und Schindler, geben nämlich an, dass das Calciumsalz der Trimethyleessigsäure (aus Pinacolin) mit 4 Molekülen Wasser krystallisire, Butlerow dagegen findet $5 H_2O$

im Calciumsalz seiner synthetischen Säure; es war daher ein Vergleich der beiden Säuren nicht überflüssig.

Die von mir dargestellten Säuren zeigten denselben Schmelzpunkt 34—35° C., denselben Siedepunkt 163° C., in gleichen Concentrationen dieselbe moleculare Leitfähigkeit und lieferten unter gleichen Bedingungen in Kalksalz übergeführt, Salze, die mit 4 Molekülen Wasser krystallisiren.

I. Kalksalz der Trimethylelessigsäure aus Pinacolin.

0·4678 g Calciumsalz verloren, bei 100° getrocknet, 1063 g an Gewicht.

In 100 Theilen Kalksalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$
H ₂ O	23·15	22·93

II. Kalksalz der synthetischen Trimethylelessigsäure.

0·2546 g Calciumsalz verloren, bei 100° C. getrocknet, 0·586 g an Gewicht.

In 100 Theilen Kalksalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$
H ₂ O	23·01	22·93

Die Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit der beiden Säuren ergab folgendes Resultat. In der nachstehenden Tabelle bezeichnet ν das Volumen in Litern, in dem ein Grammmolekül Substanz gelöst ist, μ die moleculare Leitfähigkeit, μ_∞ die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung, K die Dissoziationsconstante $\times 10^3$.

Trimethylelessigsäure,
synthetisch.

Trimethylelessigsäure
aus Pinacolin.

Moleculargewicht 102.

$\mu_\infty = 354$.

	ν	μ		ν	μ
	16	4·25		16	4·25
	32	6·22		32	6·18

ν	μ	ν	μ
64	8·40	64	8·39
128	12·35	128	12·32
256	17·13	—	—
512	23·80	—	—
1024	32·90	—	—

*K.*0·000978.

Die beiden Säuren sind somit identisch.
