

# Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon

von

cand. phil. **Karl Zumpfe.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Hofrates Prof. Dr. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1903.)

Herr Hofrat Prof. Dr. A. Lieben forderte mich auf, die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon zu untersuchen. Das Letztere stellte ich mir selbst folgendermaßen aus Butyron dar:

Dipropylketon, aus der chemischen Fabrik Kahlbaum in Berlin, wurde nach den Angaben von Kurtz, *Analen*, 161, 215 mit Wasser unterschichtet und hierauf Natrium in kleinen Stücken eingetragen, bis der angenehme Geruch des Butyrons verschwand und in der öligen Schicht ein fester Körper sich ausschied. Das Einwirkungsprodukt wurde dann in Äther aufgenommen, mit  $K_2CO_3$  getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Der größere Teil des Produktes ging bei  $150^\circ$  über und ist der von Kurtz bereits untersuchte Pseudoheptylalkohol  $C_3H_7CHOH.C_3H_7$ . Dieser Alkohol konnte durch Oxydation glatt in Butyron zurückverwandelt und so der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Der zweite bei  $260^\circ$  siedende Anteil, ist das ebenfalls schon bekannte und zur Ausführung meiner Versuche verwendete Butyronpinakon. Zur Reinigung wurde dasselbe nach der Destillation noch aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es

sich in wunderschönen, kampherähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkte  $68^{\circ}$  ausschied. Die Ausbeute von 200 g Butyron betrug ungefähr 65 g. Nur solches reines Ausgangsprodukt wurde bei meinen Arbeiten verwendet.

10 g Pinakon wurden mit 20 g verdünnter 20prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da keine Veränderung eintrat, wurde die Substanz mit der Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr zuerst 7 Stunden auf  $150^{\circ}$  und sodann, da noch etwas Pinakon unverändert geblieben war, weitere 5 Stunden auf 170 bis  $180^{\circ}$  erhitzt. Das feste Pinakon war in eine ölige Schicht übergegangen, die auf der Schwefelsäure schwamm, im Scheidetrichter davon getrennt und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, destilliert wurde. Druck wurde beim Öffnen des Rohres nicht beobachtet. Dieser Vorgang wurde auch für den Versuch mit größeren Mengen beibehalten.

Das Einwirkungsprodukt, bei gewöhnlichem Drucke fraktioniert, begann überzugehen bei  $200^{\circ}$  und ergab eine Anzahl von Fraktionen bis  $247^{\circ}$ . Erst nach langwierigem Fraktionieren, zuletzt des niedrig siedenden Produktes über Natrium gelang es mir, zwei Körper analysenrein zu isolieren: 1. einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$  (Fraktion  $215$  bis  $218^{\circ}$ ) und 2. einen sauerstoffhaltigen Körper von der Zusammensetzung des, analog den niederen Homologen, zu erwartenden Pinakolins  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$  (Fraktion  $240$  bis  $245^{\circ}$ ), der sich aber, wie gezeigt werden wird, als ein Oxyd erwies. Die mittleren Fraktionen waren Gemische dieser beiden Körper.

### Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ .

Der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$  ist eine wasserhelle, ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck bei  $216$  bis  $218^{\circ}$  siedet, im Vakuum bei  $13 \text{ mm Hg}$  bei  $98$  bis  $100^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalysen ergaben Resultate, bei denen der Kohlenstoffgehalt zwischen  $81.9$  bis  $85.3\%$ , der Wasserstoffgehalt zwischen  $12.1$  bis  $13.4\%$  schwankte. Dies rührte von Verunreinigungen durch Heptylalkohol her, der trotz Umkrystallisieren aus Alkohol sowohl in geringer Menge noch in dem

verwendeten Pinakon als auch in Spuren noch im Einwirkungsprodukte mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich befand. Außerdem war die Trennung von dem Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$  keine vollständige. Erst nach der Destillation über Na gelang es mir, den Kohlenwasserstoff analysenrein zu erhalten.

Die Ergebnisse der Verbrennung waren folgende:

0·1544 g Substanz lieferten 0·4874 g  $\text{CO}_2$  und 0·1826 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$
H .....	13·1	13·4
C .....	86·09	86·6

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphtylamin:

0·156 g Substanz ergaben bei  $b = 74\cdot4$ ,  $t = 21\cdot5^\circ$ ,  $V = 26\cdot6 \text{ cm}^3$ .

Daraus das Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$
$m$ .....	193·4	194

### Bromierung.

Der Kohlenwasserstoff wurde hierauf in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung so lange Brom zugesetzt, bis die braune Färbung nicht mehr verschwand und  $\text{HBr}$  sich entwickelte. Die Addition war eine sehr lebhaft.

Nach Abdunstung des Schwefelkohlenstoffs blieben weiße schuppenförmige Krystalle zurück. Nachdem dieselben aus Äther umkrystallisiert worden sowie nach gehörigem Trocknen bestimmte ich den Schmelzpunkt zu  $83^\circ$ .

Bei der Brombestimmung erhielt ich folgendes Ergebnis:

0·129 g Substanz lieferten 0·1374 g  $\text{AgBr}$ .

Daraus Br in 100 Teilen . . . . . 45·27% gefunden,  
berechnet für 2Br . . . . . 45·19% ( $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Br}_2$ ).

Der Kohlenwasserstoff addiert somit auf 1 Molekül 2 Br leicht, obwohl man 4 Br erwarten sollte. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß im Kohlenwasserstoff ein Ring sich befindet.

### Oxydation von $C_{14}H_{26}$ .

Ich hatte früher schon wiederholt versucht, den Kohlenwasserstoff mit  $KMnO_4$  zu oxydieren und zwar in alkalischer sowohl als auch in neutraler Lösung unter Eiskühlung zur etwaigen Bildung eines Glykols. Der Erfolg war jedoch ein negativer.

Ich versuchte daher die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und erhielt ein besseres Resultat, wenn ich auch hier ungefähr die Hälfte des verwendeten Körpers unverändert zurück bekam.

Zu 2 g Substanz wurde unter Erhitzen im Luftbade eine verdünnte Lösung von 3 g  $K_2Cr_2O_7$  (auf 1 Molekül Substanz 1 Molekül  $K_2Cr_2O_7$ ) und 5 g  $H_2SO_4$  zutropfen gelassen. Nachdem sich das Gemisch beim Kochen verfärbt hatte, wurde die entstandene Säure sowohl als auch der unveränderte Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert, im Destillate die Säure mit KOH neutralisiert, der Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert, die alkalische Lösung bis auf wenig Flüssigkeit eingedampft, die Säure durch Versetzen mit verdünnter  $H_2SO_4$  frei gemacht und sodann mit Wasserdampf wieder abdestilliert. Aus dem sauren Destillate stellte ich durch Kochen mit  $Ag_2CO_3$  das Silbersalz der Säure dar. Bei der ersten Silberbestimmung erhielt ich 57·3% Silber, also einen Wert, der zwischen den Werten der Propionsäure (59·6%) und der Buttersäure (55·3%) liegt.

Durch vorsichtige, mehrmalige fraktionierte Krystallisation im Vakuum gelang es mir, halbwegs stimmende Resultate zu erhalten. Das Silbersalz welches zuerst ausfiel und zwar 0·3392 g gab beim Glühen 0·1889 g Ag.

In 100 Teilen gefunden . . . . . 55·6 Teile,

» » » berechnet . . . . . 55·3 » für Buttersäure.

Die letzte Fraktion ergab einen Silberwert, der zwischen den Werten der Propionsäure und Essigsäure stand. Es scheint sich somit auch Essigsäure zu bilden.

Die vorletzte Fraktion, nämlich:

0·1258 g gab beim Glühen 0·0762 g Ag, das ist:

In 100 Teilen gefunden . . . . . 60·5 Teile,  
 » » » berechnet . . . . . 59·6 » für  $C_3H_6O_2$ .

Die Übereinstimmung mit den berechneten Zahlen ist keine besonders günstige. Leider stand mir zu wenig Silbersalz zur Verfügung, um eine genügende Trennung vornehmen zu können. Die bisher gewonnenen Daten scheinen mir nicht genügend zu sein, um daraufhin eine Strukturformel mit einiger Sicherheit aufstellen zu können. Wasser, mit  $C_{14}H_{26}$  durch 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, blieb ohne Einwirkung auf diesen Körper, ebenso auch 20prozentige Schwefelsäure bei derselben Temperatur.

### Der Körper $C_{14}H_{28}O$ .

Wichtiger als der Kohlenwasserstoff war mir der zweite Körper, den ich bei der Einwirkung von 20prozentiger Schwefelsäure auf Butyronpinakon neben dem Kohlenwasserstoff als geringeren Anteil (ungefähr ein Drittel der Gesamtausbeute) erhielt.

Er siedet unter gewöhnlichem Drucke zwischen 243 und 244°, im Vakuum bei 13 mm Hg zwischen 122 und 124°, ist eine gelbliche ölige Flüssigkeit von brenzlichem Geruche und bitterem Geschmacke. Ebenso wie beim Kohlenwasserstoff gelang es mir erst nach längerem Fraktionieren, teils bei gewöhnlichem Drucke, teils im Vakuum, den Körper analysenrein zu erhalten.

Die Ergebnisse der Verbrennung waren folgende:

0·1704 g Substanz gaben 0·4954 g  $CO_2$  und 0·200 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}O$
C . . . . .	79·2	79·2
H . . . . .	13·04	13·2
O . . . . .	7·76	7·6

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphtylamin:

0.1712 g Substanz ergaben bei  $b = 740$ ,  $t = 22.5^\circ$ ,  $V = 26.4 \text{ cm}^3$ .

Daraus das Molekulargewicht:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für</u> <u><math>C_{14}H_{28}O</math></u>
$m$ .....	219.4	212

### Oxydation mit Chromsäuremischung.

Als ersten Versuch zum Nachweise der Struktur der Substanz ließ ich auf 5 g Substanz die berechnete Menge Chromsäuremischung einwirken und zwar auf 1 Molekül  $C_{14}H_{28}O$  1 Molekül  $K_2Cr_2O_7$  und  $5H_2SO_4$  in konzentrierter wässeriger Lösung. Das Gemenge wurde an dem Rückflußkühler im Wasserbade zuerst eine Stunde erhitzt, dann, als absolut keine Einwirkung erfolgte, 12 Stunden auf dem Drahtnetze gekocht. Die Einwirkung war jedoch geradezu gleich Null. Fast das ganze verwendete Produkt konnte mit den Wasserdämpfen unverändert abdestilliert werden und nur Spuren einer Fettsäure waren im Destillate gelöst, wie dessen saure Reaktion bewies. Das Destillat wurde daher mit Natriumcarbonat geschüttelt, das unveränderte, oben auf schwimmende Oxyd abgehoben, die Sodalösung eingedampft und die Säure sodann mit Phosphorsäure freigemacht, in Äther aufgenommen, der Äther abgedampft. Als Rückstand blieb nur ein ganz winziger Tropfen einer bräunlichen, stark nach Fettsäure riechenden sowie sauer reagierenden Flüssigkeit.

### Oxydation mit $KMnO_4$ .

Ich versuchte sodann, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Einwirkung zu erzielen und zwar auf 1 Molekül des Körpers 2 Moleküle  $KMnO_4$ . Nach zwölfstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln erfolgte keine Reaktion, erst nach sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbade schied sich etwas  $MnO_2$  ab. Das überschüssige  $KMnO_4$  wurde hierauf mit Sulfitlauge entfernt, der Braunstein abfiltriert, das

unveränderte Produkt mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand eingedampft, die Säure frei gemacht und mit dem Wasser abdestilliert. Ich erhielt eine wässrige Lösung, die zwar sauer reagierte, aber doch nur Spuren von Säure enthielt, die ich infolgedessen nicht analysieren konnte. Fast die ganze Menge der verwendeten Substanz (7 g) erhielt ich unverändert zurück. Auch bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lösung ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erhielt ich trotz langem Einwirkenlassen keinen Erfolg. Die Säuremenge war immer so gering, daß das durch Kochen des sauren Destillates mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dargestellte rohe Silbersalz nicht einmal für eine Analyse, geschweige denn zur Reinigung und Trennung der einzelnen entstandenen Säuren genügend war.

Die Reduktion, die das  $\text{KMnO}_4$  erlitt, und die geringe Säuremenge, die sich bildete, dürfte durch Verunreinigung des Körpers mit dem leichter oxydierbaren Kohlenwasserstoff entstanden sein.

### Oximierung.

5 g des vermeintlichen Pinakolins, destilliert zwischen 240 und 244° (13 mm Hg 120 bis 124°) wurden in alkoholisch-wässriger Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und KOH versetzt.

Selbst nach langem, sogar monatelangem Stehen trat keine Einwirkung ein, auch dann nicht, als ich das Gemenge auf dem Wasserbade 6 Stunden hindurch erhitzte. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, wobei sich das früher gelöst gewesene, unveränderte Ausgangsprodukt wieder ausschied. Das Gemenge wurde nun ausgeäthert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  die ätherische Lösung gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ich erhielt die wie früher bei 13 mm Hg zwischen 120 und 124° siedende Fraktion zurück, also den unveränderten Körper; auch konnte durch keine Reaktion Stickstoff darin gefunden werden.

Die Darstellung eines Oxims des zu erwartenden Pinakolins ist mir somit nicht gelungen. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, die ich trotzdem mit dem zurückerhaltenen

Produkte unternahm, lieferte mir selbstverständlich auch kein Resultat.

Die Verbrennung des Einwirkungsproduktes ergab folgendes:

0·2396 g Substanz lieferten 0·696 g CO<sub>2</sub> und 0·2758 g H<sub>2</sub>O.

Daraus in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O
H . . . . .	12·79	13·2
C . . . . .	79·2	79·2

Der Körper war somit das unveränderte Ausgangsprodukt.

### Versuch zur Darstellung eines Hydrazons.

2 g des vermeintlichen Pinakolins wurden mit Phenylhydrazin (der berechneten Menge) sowie mit verdünnter Essigsäure vermengt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachdem sodann das überschüssige Phenylhydrazin mit sehr verdünnter Essigsäure entfernt worden, wurde die zurückgebliebene ölige Schicht in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgedampft und destilliert. Das Produkt ging bei derselben Temperatur unzersetzt über wie das Ausgangsmaterial.

### Versuch zur Darstellung einer Acetylverbindung.

Um auch auf Hydroxyl zu prüfen, versuchte ich die Darstellung eines Acetylderivates.

4 g des Körpers wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und 1 g entwässertem Natriumacetat in einem Fraktionierkolben, dessen obere Öffnung zugeschmolzen und dessen Kühlrohr nach aufwärts gerichtet war, 10 Stunden im Ölbad gekocht. Das ganze Gemenge, das nicht erstarrte, wurde sodann in Wasser gegossen, wobei sich sofort das unveränderte Oxyd als ölige Schicht ausschied. Diese wurde hierauf mit Wasser gewaschen und wie gewöhnlich in Äther aufgenommen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und nach Entfernung des Äthers destilliert. Das Produkt ging über zwischen 240 und 244°.



Die Verbrennung lieferte folgendes Ergebnis:

0·2344 g Substanz gaben 0·671 g CO<sub>2</sub> und 0·2662 g H<sub>2</sub>O.

Daraus in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O
H .....	12·6	13·2
C .....	78·7	79·2

Trotz der nicht besonders genauen Übereinstimmung der Zahlen sah ich doch sofort, daß der verwendete Körper unverändert geblieben war.

### Einwirkung von Zinkäthyl auf C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O.

Den letzten Versuch, eine Einwirkung auf den Körper zu erzielen, machte ich mit Zinkäthyl.

Zu diesem Behufe wurde ein Einschmelzrohr in den abwärts gewendeten Hals einer Glasglocke eingespannt, die Substanz in das Rohr eingefüllt und die Luft hierauf in dem Rohre sowie in der Glocke durch einen raschen Kohlensäurestrom verdrängt. Sodann füllte ich auf die Substanz die gleiche Menge Zinkäthyl; das Rohr wurde rasch zugeschmolzen und durch 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck und kein brennbares Gas zu bemerken. Das Zinkäthyl sowie die Substanz waren unverändert geblieben.

Das erstere wurde nun unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt, das gebildete Zn(OH)<sub>2</sub> mit verdünnter HCl gelöst, die ober der Lösung schwimmende Schicht wieder in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Entfernung des Äthers destilliert. Der Körper ging abermals bei derselben Temperatur über wie das Ausgangsprodukt, nämlich zwischen 240 und 244° bei gewöhnlichem Drucke. Ebenso war auch der Geruch unverändert geblieben.

Aus diesen negativen Resultaten bei allen Versuchen, die ich mit dem Körper C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O anstellte, nämlich:

1. Der überaus schweren Oxydierbarkeit;
2. der Nichteinwirkung von Hydroxylamin;
3. daß es mir nicht gelang, ein Hydrazon dieses Körpers darzustellen;
4. aus dem Umstande, daß der vorliegende Körper  $C_{14}H_{28}O$  mit Zinkäthyl nicht reagierte;
5. aus dem Mißlingen des Acetylierungsversuches, muß man schließen, daß der vorliegende Körper  $C_{14}H_{28}O$  nicht, wie zu erwarten stand, ein Pinakolin, noch überhaupt ein Keton oder Aldehyd, noch ein Alkohol, sondern ein Oxyd ist, entstanden durch den Austritt von einem Molekül Wasser, wie es ja auch auffällig ist, daß der Siedepunkt des Körpers ( $243^\circ$ ) so wenig von dem des zur Einwirkung verwendeten Pinakons ( $260^\circ$ ) verschieden ist.

Es lag nun die Frage vor, ob der als Oxyd erkannte Körper ein 1, 2-Oxyd oder etwa ein 1, 4- oder 1, 5-Oxyd ist.

Da 1, 2-Oxyde beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren meist leicht wieder Wasser aufnehmen und in die entsprechenden Glykole übergehen, wurde auch das Oxyd mit Wasser behandelt. 2 g Substanz wurden im Einschmelzrohr mit der zehnfachen Menge Wasser zuerst 4 Stunden auf  $170^\circ$ , dann noch weitere 5 Stunden auf  $210^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar, die wie früher obenauf schwimmende Ölschicht wurde abgehoben, getrocknet und destilliert. Das Produkt ging unverändert über. Der Versuch wurde hierauf mit zehnpromzentigem Alkohol wiederholt und die Substanz damit 4 Stunden auf 200 bis  $215^\circ$  erhitzt. Das Resultat war gleich negativ wie früher.

Es scheint deshalb der vorliegende Körper ein 1, 4- oder 1, 5-Oxyd zu sein, wenn es mir auch nicht gelang, denselben durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in ein Lakton überzuführen.

Leider ist es mir aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht möglich gewesen, die Konstitution des Oxydes vollständig klarzulegen.

Zu bemerken habe ich noch, daß ich beim Erhitzen des Pinakons mit Bortrioxyd durch 5 Stunden im Ölbad auf 170 bis  $180^\circ$  genau dasselbe Gemenge von  $C_{14}H_{26}$  und  $C_{14}H_{28}O$

erhielt, wie bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

---

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz für das Interesse und ihren Rat bei der Ausführung meiner Arbeit bestens zu danken.

---