

Über die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Propionpinakon

von

Siegfried Kohn.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1904.)

In zahlreichen Fällen fand man, daß durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Pinakone unter Wasserabspaltung und einer eigentümlichen Umlagerung Körper von Ketoncharakter, sogenannte Pinakoline, entstehen. Bei dieser Reaktion ist das Pinakolin das einzige Produkt der Einwirkung, wie Fittig in seinem Berichte über die Darstellung des ersten Pinakolins ausdrücklich hervorhebt.¹

Im vorigen Jahre wurde auf Anregung Prof. Lieben's von K. Zumpfe die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon untersucht und da ergab sich, daß kein Pinakolin entstanden war, sondern zwei Produkte in nahezu gleicher Menge: ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Oxyd. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben unternahm ich es nun, die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Propionpinakon zu untersuchen.

Das Propionpinakon.

Dieses Pinakon wurde zum ersten Mal von Schramm dargestellt.² Ich unterschichtete das zu reduzierende Diäthylketon mit einer 20prozentigen Pottaschelösung und ließ

¹ Annalen, 114, 56.

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 16, 1584.

Natrium darauf einwirken. Bei der Isolierung des entstandenen Pinakons verfuhr ich jedoch anders als Schramm. Da nämlich infolge des niedrigen Schmelzpunktes bei dem oben angeführten Wege der Reindarstellung nicht unbedeutende Verluste zu verzeichnen sind, bestimmte ich an dem Ergebnis eines Vorversuches zunächst den Siedepunkt des Pinakons (230° bei gewöhnlichem Druck), worauf der bei der fraktionierten Destillation bei dieser Temperatur übergehende Anteil nach Einimpfen eines Kristalls ohne besondere Kühlung vollkommen zu einem weißen Kristallkuchen erstarrte.

In verdünnter Schwefelsäure (1 Teil H_2SO_4 auf 4 Teile Wasser) löst sich das Pinakon nur sehr wenig. Es bilden sich zwei Schichten. Die Schwefelsäure trübt sich schon in der Kälte. Ich erhitzte durch 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. In der dritten Stunde verschwand die Trübung der Schwefelsäure, die obere Schicht wurde schwach gelb, die untere rötlich. Das Reaktionsgemisch wurde unter Einleitung von Wasserdampf destilliert, wobei die obere Schicht mit den Wasserdämpfen überging, während sich aus der Schwefelsäure nach dem Erkalten eine geringe Menge eines harzartigen Körpers abschied. Vom Destillat goß ich das Wasser ab, trocknete mit CaCl_2 und unterwarf die angenehm riechende Flüssigkeit der fraktionierten Destillation. Sie begann unter gewöhnlichem Druck bei 160° zu sieden und ergab mehrere Fraktionen bis 195° . Schließlich erhielt ich zwei Hauptfraktionen, von denen die erste bei 153 bis 154° , die zweite bei 189° bis 190° überging. Diese geringe Verschiedenheit der Siedepunkte erschwerte die Trennung sehr. Der erste Anteil erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, der zweite als ein Körper von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$.

Dieser ist eine klare, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 153 bis 154° siedet, in Wasser unlöslich ist, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Bei der Verbrennung lieferten 0.2356 g Substanz 0.7470 g CO_2 und 0.2712 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
C	86·49	86·85
H	12·71	13·15

Eine genauere Annäherung an die berechneten Prozentgehalte war nicht zu erzielen, offenbar weil trotz sorgfältigen Fraktionierens eine vollkommene Trennung nicht erreicht werden konnte. Darauf weist auch der Umstand hin, daß hier zu wenig und bei der Analyse des höher siedenden und an Kohlenstoff ärmeren Körpers zu viel Kohlenstoff gefunden wurde.

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphthalin:

0·043 g Substanz ergaben bei $b = 74\cdot6$, $t = 17^\circ$, $V = 6\text{ cm}^3$.

Daraus das Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
m	139·0	138

Bromaddition.

Ich löste eine gewogene Menge des Kohlenwasserstoffs in reinem Chloroform und ließ unter guter Kühlung eine Lösung von Brom in Chloroform aus einer Bürette zufließen, bis bleibende Färbung eintrat. Die Bromlösung enthielt 0·0647 g Brom in 1 cm^3 . Es wurden 5·7 cm^3 verbraucht. Die aufgelöste Menge Kohlenwasserstoff, nämlich 0·339 g, addierten 0·3695 g Br, daraus berechnet:

Für 138 g $C_{10}H_{18}$ 150·6 g Br.

Dieses Resultat weist auf eine Addition bloß zweier Atome Brom hin (159·9), also auf die Entstehung eines Ringes bei der Abspaltung zweier Molekel Wasser aus $C_{10}H_{22}O_2$.

Der Körper $C_{10}H_{20}O$.

Der Körper, den ich neben dem Kohlenwasserstoff in etwas größerer Menge erhielt, ist eine schwach gelb gefärbte,

leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, ist aber in Wasser nicht löslich.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse waren folgende:

0·28945 g Substanz lieferten 0·3270 g H₂O und 0·8175 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O
C	77·03	76·82
H	12·6	12·93
O	10·37	10·24

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer. Heizdampf Naphthalin:

0·0512 g Substanz ergaben bei $b = 74·9$, $t = 24^\circ$, $v = 10·3 \text{ cm}^3$; daraus berechnet:

$$m = 153·0, \quad \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = 156·2.$$

Dieser Körper war also aus dem Pinakon C₁₀H₂₂O₂ durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden, und ich ging nun daran zu untersuchen, ob diese Reaktion von der Pinakolinumlagerung begleitet war.

Versuch zur Darstellung eines Oxims.

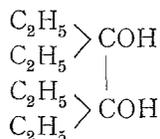
1·7 g des vermeintlichen Pinakolins, aufgelöst in 15 cm³ Alkohol, wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 1·5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 cm³ Wasser und 3·5 g KOH in 6 cm³ Wasser versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann mit CaCl₂ getrocknet. Der nach Entfernung des Äthers zurückgebliebene Körper erwies sich als das unveränderte Ausgangsprodukt. Das ergab der unveränderte Geruch, das negative Resultat bei der Prüfung auf Stickstoff und der unveränderte Siedepunkt. Es war somit kein Oxim entstanden.

Einwirkung von Zinkäthyl.

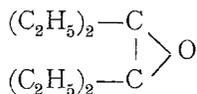
Zur Sicherheit prüfte ich noch, ob Zinkäthyl auf den Körper $C_{10}H_{20}O$ einwirkt. Zu diesem Zwecke wurde ein Einschmelzrohr sorgfältig getrocknet, hierauf etwas von dem Körper und eine mit Zinkäthyl gefüllte Glaskugel nebst einem schweren Glasstab hineingebracht. Dann leitete ich einen Strom Kohlensäure ein, bis alle Luft verdrängt war und schmelzte das Rohr rasch zu. Mit Hilfe des Glasstabes wurde die Glaskugel zertrümmert und so die beiden Flüssigkeiten zur Mischung gebracht. Es erfolgte keine nennenswerte Einwirkung, indem nur äußerst spärliche Gasblasen sich entwickelten. Das Rohr wurde dann durch 4 Stunden auf 100° erhitzt, ohne daß darauf hin eine Abscheidung von Zinkhydroxyd erfolgt wäre. Ich öffnete das Rohr, gab unter Kühlung tropfenweise Wasser zu, löste das gebildete Zinkhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure, nahm die auf der Lösung schwimmende Schicht in Äther auf, trocknete und destillierte. Der Siedepunkt erwies, daß wieder das unveränderte Ausgangsprodukt vorlag. Dieses Resultat und der Umstand, daß die Substanz kein Oxim geliefert hatte, lassen es als ausgeschlossen erscheinen, daß der Körper $C_{10}H_{20}O$ ein Pinakolin sei. Auch ein Aldehyd oder Alkohol kann nicht vorliegen, so daß nur die Annahme übrig bleibt, es sei aus dem Pinakon unter Wasseraustritt ein Oxyd entstanden.

Einwirkung von Wasser.

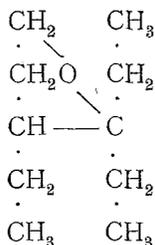
Da es am nächsten liegt, aus dem Pinakon



die Bildung eines Oxyds von der Konstitution



anzunehmen und die 1,2-Oxyde meist leicht wieder Wasser aufnehmen, um in die entsprechenden Glykole überzugehen, behandelte ich das Oxyd mit Wasser. Es wurde mit der zehnfachen Menge Wasser durch 7 Stunden in einem Einschmelzrohr auf 170 bis 180° erhitzt, bei einem zweiten Versuch 4 Stunden zwischen 200 und 210° und weitere 6 Stunden zwischen 210 bis 220° erhitzt. Auch im zweiten Fall ergab die Untersuchung der auf dem Wasser schwimmenden Schichte (deren Volumen sich nicht verändert hatte), daß das Oxyd unverändert geblieben war. Diese große Beständigkeit gegen Wasser spricht gegen die Annahme eines 1,2-Oxydes und läßt die Konstitution eines 1,4-Oxydes, wie z. B.:



als möglich erscheinen, mit welcher auch die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse der Oxydation nicht im Widerspruch stehen.

Oxydation mit KMnO_4 .

Die Oxydation wurde in alkalischer Lösung ausgeführt. Ich ließ das Reaktionsgemisch unter fleißigem Umschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die oben schwimmende Schicht des Oxydes wurde immer kleiner. Als ich schließlich auf zirka 60° erwärmte, verschwand sie ganz. Hierauf wurde durch einige Tropfen Sulfitlauge das überschüssige Kaliumpermanganat entfernt, vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, zur Beseitigung von etwa noch vorhandenem unveränderten Oxyd unter Einleitung von Wasserdämpfen destilliert, der Rückstand eingedampft, Schwefelsäure zugesetzt und die in Freiheit gesetzten Säuren durch Wasserdampfdestillation übergetrieben. Ich erhielt eine stark sauer reagierende Lösung, in welcher feine Öltröpfchen schwammen.

Durch Kochen mit Ag_2CO_3 stellte ich die Silbersalze der Säuren dar. Aus der abfiltrierten wässerigen Lösung der Salze ließ ich sie in fünf Fraktionen auskristallisieren. Die erste und zweite Fraktion fiel am größten aus und bestand aus schönen, langen, weißen Nadeln, die beiden letzten aus blättchenartigen Kristallen.

Bei der Analyse lieferten $0\cdot2156\text{ g}$ von dem zuerst ausgefallenen Salze $0\cdot1068\text{ g H}_2\text{O}$, $0\cdot3051\text{ g CO}_2$, $0\cdot0834\text{ g Ag}$, d. i. in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Ag}$
H	5·50	5·41
C	38·60	38·70
Ag	38·75	38·68
O	17·15	17·21

Auch die Analyse der zweiten Fraktion ergab dasselbe Resultat. Erst die dritte und vierte erwiesen sich als Gemische dieses und eines an Kohlenstoff ärmeren Silbersalzes. Bei der Analyse der letzten Fraktion ergaben $0\cdot2661\text{ g}$ Substanz $0\cdot0965\text{ g H}_2\text{O}$, $0\cdot313\text{ g CO}_2$, $0\cdot129\text{ g Ag}$, d. i. in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$
H	4·03	4·5
C	32·09	32·28
Ag	48·5	48·4
O	15·38	14·82

Es schien mir wahrscheinlich, daß eine durch Oxydation des Oxydes erhaltene Capronsäure die Konstitution der Diäthyl-essigsäure haben dürfte und ich prüfte darauf, indem ich die Löslichkeit der Silbersalze ermittelte. Zu diesem Zwecke wurde das Silbersalz bei konstanter Temperatur (10°) mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser durch 4 Stunden geschüttelt, dann wurde rasch abfiltriert und in der Lösung die Silberbestimmung gemacht. Es ergab sich, daß auf $9\cdot59\text{ g}$ Wasser $0\cdot0257\text{ g AgCl}$ kamen, d. i. $0\cdot03997\text{ g C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$,

d. i. auf 100 g Wasser 0·4168 g Silbersalz. Die Löslichkeitstabelle des Silbersalzes der Diäthyllessigsäure weist für 10° die Zahl 0·41315 auf.¹

Die Verbrennung und die Löslichkeitsbestimmung machen es wahrscheinlich, daß wirklich Diäthyllessigsäure vorliegt.

Von den Ergebnissen der Oxydation ist zunächst hervorzuheben, daß auch sie das Nichtvorhandensein eines Pinakolins erhärten, da sonst das Entstehen der Säure $C_9H_{16}O_3$ nicht wahrscheinlich gewesen wäre. Allein, wenn auch das Pinakolin ausgeschlossen ist, so läßt sich doch die Konstitution des beschriebenen Oxydes vorläufig noch nicht mit einiger Sicherheit angeben. Ich hoffe durch spätere Arbeiten die Konstitution dieses Oxydes vollkommen sicherzustellen.

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, komme ich der angenehmen Verpflichtung nach, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz für ihre Ratschläge bei der Ausführung meiner Arbeit höflichst zu danken.

¹ Keppich, Monatshefte für Chemie, 1888, p. 599.
