

# Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon

von

**Felix Goldberger und Rudolf Tandler.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Es wurde bisher allgemein angenommen, daß Pinakone, d. h. zweiwertige Alkohole, in denen jede der zwei miteinander verbundenen C.OH-Gruppen an zwei Alkyle gebunden ist, bei Behandlung mit verdünnten Säuren eine Umlagerung erleiden, wodurch eigenartig konstituierte Ketone, die Pinakoline, entstehen. Demgegenüber hat Hofrat Lieben<sup>1</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß die Natur der an C.OH gebundenen Alkyle für diese Umlagerung maßgebend sei und daß möglicherweise nur solche Pinakone, welche mindestens ein CH<sub>3</sub> gebunden an C.OH enthalten, im stande sind, Pinakoline zu liefern. Es erschien ihm zweifelhaft, ob die höheren Homologen des Methyls (Äthyl, Propyl u. s. w.) noch genügende Beweglichkeit besitzen, um ähnlich wie CH<sub>3</sub> oder H gegen OH ausgetauscht zu werden, worauf ja die Pinakolinbildung wahrscheinlich beruht. Die Arbeiten Zumpfe's<sup>2</sup> und Kohn's<sup>3</sup> ergaben Resultate im Sinne dieser Vermutung, da durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 64 und 26, 35.

<sup>2</sup> Ebenda 25, 124 (1904).

<sup>3</sup> Ebenda 26, 110 (1905).

und Propionpinakon keine Pinakoline entstanden waren, sondern je zwei Produkte in ungefähr gleicher Menge: ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Oxyd. Zu einer weiteren experimentellen Prüfung seiner Annahme forderte uns Herr Hofrat Prof. Dr. Lieben auf, die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Pinakon, welches keine Methylgruppe enthält, zu untersuchen.

### Das Pinakon.

Wir gingen vom Äthylpropylketon (von Kahlbaum bezogen) aus und versuchten, dasselbe auf elektrolytischem Wege in Pinakon überzuführen nach dem Merck'schen Patentverfahren, das allerdings nur für die Reduktion des Acetons in großen Mengen ausgearbeitet ist. Das Verfahren mußte deshalb modifiziert werden. Als Anodenflüssigkeit wurde eine 30prozentige Schwefelsäure verwendet, als Kathodenflüssigkeit 50 g Keton, in 50prozentiger Schwefelsäure gelöst. Bei einer Elektrodenoberfläche von 1  $dm^2$  wird eine Stromdichte von 8 Ampère gefordert, deshalb mußte bei einer Elektrodenoberfläche von 65  $cm^2$  eine Stromdichte von 6 Ampère in Anwendung gebracht werden. 100 g Keton entsprechen  $\frac{1}{2}$  Grammolekül Wasserstoff, d. i. 1 g Wasserstoff. 1 g Wasserstoff benötigt aber 96500 Coulomb. Um das Dreifache der theoretisch berechneten Menge an Wasserstoff zu entwickeln, wurde 6 Stunden lang ein Strom von 6 Ampère durchgeleitet. Es konnte jedoch kein vollauf befriedigendes Resultat erzielt werden und wäre eine Reihe langwieriger Versuche erforderlich, um die für eine gute Ausbeute günstigsten Mengenverhältnisse festzusetzen. Deshalb wurde das Keton nach der alten Methode mit Wasser unterschichtet und mit Natrium reduziert. Bei Versuchen, dem Wasser Kaliumcarbonat oder Schwefelsäure zuzusetzen, war die Ausbeute mit bloßem Wasser am günstigsten. Aus 250 g Keton wurden 70 g Pinakon dargestellt. Nach wiederholtem Fraktionieren ging das Pinakon bei 254° bis 255° bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum bei 125° bis 126° bei 11  $mm$  Hg über, was mit der Angabe Oechsner's<sup>1</sup>, der zuerst dieses

---

<sup>1</sup> Bull. soc. chim., 25, p. 10.

Pinakon dargestellt hat, übereinstimmt. Das Pinakon ist eine farblose, durchsichtige, schwer bewegliche Flüssigkeit, die trotz aller Kristallisationsversuche nicht in fester Form erhalten werden konnte. Diese Eigenschaft des Pinakons ist um so merkwürdiger, als das nächsthöhere Glied (Butyronpinakon) und das nächstniedere (Propionpinakon) in kristallisierter Form dargestellt werden konnten. Das Pinakon wurde nun mit 20- und 30prozentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden auf  $170^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  erhitzt, wobei sich zeigte, daß die Ausbeute an Kohlenwasserstoff etwas größer war als an Oxyd. In größerer Menge konnte das Oxyd beim Erhitzen am Rückflußkühler erhalten werden. Das farblose und dickflüssige Pinakon war nun braun und dünnflüssig geworden. Das Einwirkungsprodukt wurde nun durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach wiederholtem Fraktionieren wurden zwei Hauptfraktionen erhalten, von denen die eine bei  $194^{\circ}$  bis  $195^{\circ}$ , die zweite bei  $223^{\circ}$  bis  $225^{\circ}$  überging. Die erste Fraktion erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ , die zweite als ein Körper von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ .

#### Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ .

Dieser ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von kampferartigem Geruch, die bei gewöhnlichem Druck bei  $194^{\circ}$  bis  $195^{\circ}$  siedet, im Vakuum bei 11 *mm* Hg bei  $75^{\circ}$  bis  $76^{\circ}$ , ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die erste Verbrennung ergab einen Kohlenstoffgehalt von  $84.3\%$ , was auf eine Vermischung mit dem Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$  zurückzuführen ist. Erst durch Fraktionieren über Natrium im Vakuum wurde der Kohlenwasserstoff farblos und analysenrein erhalten.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.1790 g Substanz 0.2045 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.5656 g  $\text{CO}_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
C .....	86.7	86.63
H .....	13.4	13.37

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann (Gefrierpunktserniedrigung, Lösungsmittel Benzol) ergaben drei Bestimmungen folgende Werte.

0·1135 g Substanz gelöst in 16·34 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung  $0\cdot208^\circ$ ;  $m = 167$ .

0·1432 g Substanz gelöst in 16·34 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung  $0\cdot252^\circ$ ;  $m = 174$ .

0·2010 g Substanz gelöst in 16·34 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung  $0\cdot357^\circ$ ;  $m = 172$ .

Daraus ergibt sich der Durchschnittswert 171, gegen berechnet für  $C_{12}H_{22}$  166.

### Bromaddition.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung wurde so lange Brom zugesetzt, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwand und HBr sich entwickelte. Nachdem der Schwefelkohlenstoff im Vakuum abgedunstet war, blieb eine dunkle, verharzte Masse zurück, die von der Zersetzung des Bromadditionsproduktes herrührte. Die Brombestimmung konnte daher keine richtigen Resultate liefern. Die aufgelöste Menge Kohlenwasserstoff, nämlich 0·9351 g, addierte 0·99 g Br. Dieses Resultat weist auf eine Addition von nur zwei Atomen Brom hin, was auf eine Ringbildung bei Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus  $C_{12}H_{26}O_2$  schließen läßt.

### Der Körper $C_{12}H_{24}O$ .

Der Körper, der sich neben dem Kohlenwasserstoff in gleicher Menge bildete, ist eine schwachgelbliche Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, welche bei gewöhnlichem Druck bei  $225^\circ$ , im Vakuum bei 11 mm Hg zwischen  $105^\circ$  und  $106^\circ$  übergang. Dieser Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0·2037 g Substanz lieferten 0·2431 g  $H_2O$  und 0·5841 g  $CO_2$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{24}O$
C.....	78·0	77·8
H.....	13·3	13·2
O.....	8·7	9·0

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphthylamin:

0·0762 g Substanz ergaben bei  $t = 20^\circ$  und  $b = 745$ ,  $v = 10\cdot6$ ; daraus ergibt sich das Molekulargewicht 179·98, berechnet für  $C_{12}H_{24}O$  . . . 184.

### Versuch zur Darstellung eines Oxims.

15 g des vermeintlichen Pinakolins wurden in 15  $cm^3$  Alkohol gelöst und 1·5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 g Wasser und 3·5 g Kali ebenfalls in 5 g Wasser unter Kühlung hinzugefügt. Nach langem Stehen und selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat keine Einwirkung ein. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit  $CaCl_2$  getrocknet und hierauf im Vakuum fraktioniert, wobei es sich zeigte, daß der Siedepunkt unverändert geblieben war. Auch der Geruch hatte sich nicht geändert. Ebenso spricht das negative Resultat einer Prüfung auf Stickstoff dafür, daß kein Oxim entstanden war. Der Körper  $C_{12}H_{24}O$  kann also keine Carbonylgruppe enthalten, sondern das O muß sich in anderer Stellung befinden.

Aus den beiden bei Behandlung des Pinakons mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Körpern, die völlig analog den von Zumpfe aus Butyronpinakon und von S. Kohn aus Propionpinakon erhaltenen Derivaten sind, fällt auf, daß der Kohlenwasserstoff nur 2 Atome Br addiert, obwohl er 4 Atome H weniger enthält als ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit gleich vielen Kohlenstoffatomen. Das Oxyd ist überhaupt nicht additionsfähig. Es nötigt dieser Umstand also zur Annahme einer Ringbildung im Oxyd sowie einer Ringbildung und einer doppelten Bindung im Kohlenwasserstoff.

Nun handelt es sich darum, die Art der Bindung des Sauerstoffatoms im Oxyd zu ermitteln, und zwar untersuchten wir zuerst, ob nicht auch hier der sauerstoffhaltige Körper ein Pinakolin, also ein Keton wäre.

### **Darstellung der Bisulfitverbindung.**

Zuerst versuchten wir die Darstellung der Bisulfitverbindung. Wir versetzten zu diesem Zwecke 1 g des sauerstoffhaltigen Körpers mit konzentrierter Lösung von Natriumbisulfit und ließen die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschütteln längere Zeit stehen. Es trat weder Lösung noch Ausscheidung eines festen Körpers ein, also war wahrscheinlich keine Bisulfitverbindung entstanden, da diese Körper meist schwer löslich sind.

### **Oximierung.**

Auch der Versuch, ein Oxim zu erhalten, war, wie früher erwähnt, ohne Erfolg. Es scheint also das Vorhandensein einer Carbonylgruppe ausgeschlossen, der Körper also kein Keton. Das Vorhandensein des Sauerstoffes in Form einer Hydroxylgruppe schien schon dadurch unwahrscheinlich, daß der sauerstoffhaltige Körper sich anscheinend ohne Veränderung über  $\text{CaCl}_2$  trocknen ließ. Dennoch unternahmen wir einige Versuche, um auf diese oder jene Weise, wenn möglich, eine Hydroxylgruppe nachzuweisen.

### **Einwirkung von Natrium.**

Da wir die Wahrnehmung gemacht hatten, daß der Kohlenwasserstoff durch Destillation über Natrium in besonders reiner Form erhalten werden konnte, schien uns die Möglichkeit einer Einwirkung des Natriums auf das dem Kohlenwasserstoff beigemengte Oxyd unter Bildung einer festen, nicht flüchtigen Verbindung naheliegend.

In einen gut getrockneten Kolben brachten wir 3 g des Oxydes und einige Stückchen metallischen Natriums. Die Flüssigkeit wurde nun zum Sieden erhitzt, während ein Strom von trockenem Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Das Natrium

blieb im Laufe zweier Stunden in Form glänzender Kugeln unverändert; das Oxyd wurde in absolutem Äther aufgenommen, wobei nur ein geringer Rückstand, von der oxydierten Schicht des Natriums herrührend, sowie das Metall zurückblieben. Die Lösung enthielt, wie der unveränderte Siedepunkt des Rückstandes anzeigte, das unveränderte Oxyd.

### Einwirkung von Acetylchlorid.

Die ätherische Lösung des Oxydes wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einem kleinen Überschuß von Acetylchlorid versetzt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen; endlich erhitzen wir noch 5 Stunden auf dem Wasserbade. Eine Entwicklung von Chlorwasserstoff wurde nicht wahrgenommen; es wurde hierauf vorsichtig unter Kühlung Wasser zugesetzt, wie in den früheren Fällen mit Äther aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Der zurückgebliebene Körper hatte den Geruch und Siedepunkt des Oxydes beibehalten; es war also hier offenbar keine Einwirkung eingetreten.

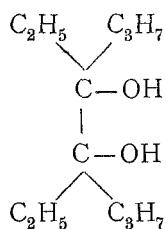
### Einwirkung von Zinkäthyl.

In ein sorgfältig getrocknetes Einschmelzrohr brachten wir etwa 2 g des Körpers  $C_{12}H_{24}O$  und eine kleine mit Zinkäthyl gefüllte Glaskugel. Wir verdrängten nun durch einen starken Strom von Kohlensäure alle im Rohre befindliche Luft, zertümmerten mit dem als Einleitrohr dienenden Glasrohr die Kugel, welche das Metallalkyl enthielt, und schlossen das Rohr schnell zu. Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur war verschwindend; nur eine minimale Trübung von Zinkhydroxyd, herrührend von den im Körper enthaltenen Spuren von Feuchtigkeit, konnte wahrgenommen werden. Wir erhitzen 3 Stunden hindurch im Schießofen auf  $100^{\circ}$  und weitere 3 Stunden auf  $150^{\circ}$ . Auch jetzt war jede nennenswerte Abscheidung ausgeblieben; beim Öffnen des Rohres war kein Gasdruck zu bemerken. Wir zersetzten hierauf das Zinkäthyl durch tropfenweises Zufügen von Wasser unter guter Kühlung, lösten das entstandene Zinkhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure auf

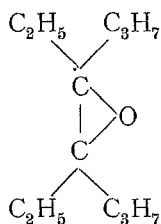
und nahmen die Schicht des Oxydes in Äther auf. Das gereinigte, getrocknete und destillierte Produkt wurde geprüft und es ergab sich aus dem unveränderten Siedepunkt und anderen Ähnlichkeiten, daß das Oxyd nicht angegriffen worden war.

### Einwirkung von Wasser.

Die vorstehenden Versuche lassen die Annahme einer im Körper enthaltenen Ketongruppe oder Aldehydgruppe als ausgeschlossen erscheinen. Die oben erwähnte Beständigkeit gegen Chlorcalcium, sowie die Unveränderlichkeit unter Einwirkung von Acetylchlorid, Natrium und Zinkäthyl ergaben, daß das Sauerstoffatom auch nicht in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein könne. Es erübrigt also nur die Möglichkeit einer Oxydbildung, wie sie bei Behandlung gewisser Glykole mit verdünnten Säuren auftritt. Am nächsten liegt es nun, diese Bildung durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den beiden, an benachbarte Kohlenstoffatome des Pinakons gebundenen Hydroxylgruppen zu erklären. Da wir dem Pinakon die Formel



zuschreiben, müßte, wenn der Wasseraustritt in der eben beschriebenen Weise statthätte, ein Körper von folgender Konstitutionsformel entstehen:





wobei also die beiden benachbarten Kohlenstoffatome noch überdies durch ein Sauerstoffatom aneinander gebunden erscheinen. Oxyde mit dieser Bindung nehmen leicht Wasser auf; wir erhitzen nun im Einschmelzrohre etwas Oxyd mit einem großen Überschuß an Wasser durch 6 Stunden auf  $180^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$ ; bei einem anderen Versuche erhitzen wir ein gleiches Gemenge durch mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Beide Male war eine Einwirkung ausgeblieben und das Oxyd wurde als solches wieder zurückgewonnen. Das Oxyd scheint also kein 1, 2 Oxyd zu sein, sondern es mag sich hier ein 1, 3 oder 1, 4 Oxyd gebildet haben.

### **Einwirkung von naszierendem Wasserstoff.**

Wir hofften nun durch Reduktion vielleicht zu bekannten Verbindungen zu gelangen, um so einen Einblick in die Konstitution des Körpers zu gewinnen. Daher unterwarfen wir das Oxyd der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff. Wir lösten das Oxyd zu diesem Zwecke in einem Überschuß von Alkohol und fügten kleine Stückchen Natriums hinzu, erst in der Kälte, dann, um die Auflösung zu erleichtern, in der Hitze. Endlich, als auch hier die Einwirkung schwach wurde, setzten wir tropfenweise Wasser hinzu; eine Entmischung fand nicht statt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernten wir den größten Teil des Alkohols, nahmen in Äther auf und unterwarfen die ätherische Lösung, nachdem wir sie getrocknet hatten, der Destillation. Es zeigte sich, daß auch hier das Oxyd nicht angegriffen worden war, fast das gesamte Ausgangsmaterial konnte zurückgewonnen werden.

### **Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl.**

Die Grignard'schen Halogenmetallalkyle bieten durch ihre lebhaft einwirkende auf die Gruppen OH-, CO-, -O- ein empfindliches Reagens auf gewisse sauerstoffhaltige Gruppen. Die genannten Metallverbindungen wirken auf die Hydroxylgruppe sowie die Carbonylgruppe heftig ein, während der Äthersauerstoff (Sauerstoff an 2 Kohlenstoffatome gebunden wie im Äthyläther) nicht immer angegriffen wird.

5 g Äthyljodid wurden in einem gleichen Volumen alkoholfreien, über Natrium destillierten Äthers gelöst und zur Lösung die berechnete Menge Mg in Bandform zugegeben, welches von dem sehr reinen Jodid unter lebhafter Reaktion gelöst wurde. Wir fügten sodann 5 g des ebenfalls in absolutem Äther gelösten  $C_{12}H_{24}O$  hinzu und erhitzten 4 Tage auf dem Wasserbade unter guter Rückflußkühlung. Eine Einwirkung schien nicht stattzufinden, was leicht zu erkennen war, da in anderen Fällen diese Reaktionen äußerst lebhaft vor sich gehen. Das Reaktionsgemenge wurde auf Eis gegossen, wobei sich basisches Magnesiumjodid unter äußerst lebhafter Reaktion abschied, welches wir mit verdünnter Schwefelsäure auflösten.

Die Lösung wurde nun mit Äther ausgezogen, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Selbst dieser Versuch hatte keine Veränderung des Oxydes ergeben, was sich wie in den früheren Fällen durch Ermittlung des Siedepunktes nachweisen ließ.

### Oxydation des Kohlenwasserstoffes.

Zuletzt versuchten wir noch die Oxydation der beiden Körper, zuerst des  $C_{12}H_{22}$ , der ja, was seinen Aufbau betrifft, vielleicht dem Oxyd ähnlich ist und möglicherweise gleiche oder ähnliche Spaltungsprodukte geben konnte.

Zuerst oxydierten wir mit Chromsäuremischung. 3 g des Oxydes versetzten wir mit einer Lösung von Natriumbichromat und der entsprechenden Menge Schwefelsäure. Dann erhitzten wir das ganze Reaktionsgemisch mehrere Tage am Rückflußkühler, wobei sich das Gemenge grün färbte. Als sich keine merkliche Abnahme der Schicht einstellte, unterbrachen wir die Reaktion, zogen mit Äther aus, wuschen mit wenig Wasser, trockneten die ätherische Lösung und destillierten. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde fast ganz zurückerhalten und wie in den früheren Fällen identifiziert. Die aufgetretene Grünfärbung scheint sich bloß infolge einer geringen Reduktion der Chromsäure, sei es durch den Kohlenwasserstoff, sei es durch leichter oxydable Verunreinigungen, eingestellt zu haben.

Hierauf versuchten wir den Körper mit  $\text{HNO}_3$  zu oxydieren. 10  $\text{cm}^3$  starker Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.5 wurden zu 3 g Kohlenwasserstoff unter guter Kühlung langsam zugesetzt. Die Reaktion war sehr heftig; es fand eine lebhaft Gasentwicklung statt. Als die Einwirkung beendet war, erhitzen wir noch eine Stunde am Wasserbad, nahmen hierauf in Äther auf und wuschen die gelbliche Schicht mit wenig Wasser, bis sie entfärbt war. Die ätherische Lösung setzten wir zu frisch bereitetem aufgeschlämmten Silbercarbonat und erhitzen neuerdings am Wasserbade, wobei der Äther entwich und das Carbonat unter Aufbrausen von der in Äther gelösten Säure zersetzt wurde. Wir filtrierten vom übrigen Silbercarbonat ab, engten die Lösung ein und ließen sie auskristallisieren. Da wir nur wenig Kristalle erhielten, konnten wir nur eine einzige Fraktion machen und diese so erhaltenen Kristalle nicht mehr umkristallisieren, daher auch kein vollständig übereinstimmendes Resultat bei der Verbrennung erzielen.

0.3022 g des Silbersalzes gaben 0.2602 g  $\text{CO}_2$  und 0.0155 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$
C . . . . .	23.5	24.6
H . . . . .	3.8	3.7

Ferner gaben 0.1935 g des gleichen Salzes bis zur Gewichtskonstanz geglüht 0.1103 g Ag, d. i. 57.0% (für berechnet Ag 55/56%).

Nun unternahmen wir die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit alkalischer Permanganatlösung. 6 g des Körpers  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  wurden mit der alkalischen Permanganatlösung auf etwa 60° erhitzt und das Gemisch geschüttelt, wobei sich die Lösung entfärbte und Braunstein ausgeschieden wurde. Dieser Vorgang wurde nun so lange wiederholt, bis die Entfärbung nicht mehr eintrat und nur wenige Öltröpfchen von der ursprünglichen Schicht des Kohlenwasserstoffes übrig waren.

Wir zerstörten nun das überschüssige  $\text{KMnO}_4$  durch etwas schwefelige Säure, filtrierten vom abgeschiedenen Braunstein ab und vertrieben das noch vorhandene Öl durch Wasserdampfdestillation. Die eingeeengte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine ganz besonders starke Gasentwicklung stattfand; das Gas war Kohlensäure, wie leicht nachgewiesen werden konnte. Durch neuerliche Wasserdampfdestillation wurde die freie Säure gewonnen; eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Das Destillat, das stark nach Buttersäure roch, wurde mit Silbercarbonat gekocht und aus der eingeeengten und abfiltrierten Lösung ließen wir das Salz in zwei Fraktionen auskristallisieren. Wir gewannen eine erste, sehr kleine und unreine Fraktion und eine zweite von einem weißen Silbersalz. Bei der Silberbestimmung der zweiten Fraktion ergaben  $0.1645 \text{ g}$  Salz  $0.0935 \text{ g}$  Ag, d. i.  $55.0\%$ , gegen berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$   $55.6\%$  Ag.

### Oxydation des Oxydes.

Die Oxydation mit Chromsäuremischung ergab wie beim Kohlenwasserstoff kein Resultat. Die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde wie beim Kohlenwasserstoff ausgeführt. Es ergaben sich 4 Fraktionen Silbersalz. Die Verbrennung der ersten Fraktion von schönen weißen Nadeln ergab:  $0.2283 \text{ g}$  Salz gaben  $0.2982 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.1174 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Ag}$
C .....	44.9	45.0
H .....	5.7	5.5

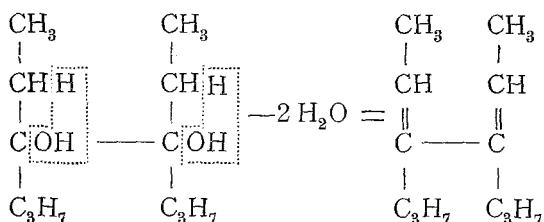
Die Silberbestimmung ergab  $45.2\%$  Ag gegen berechnet  $45.0\%$  Ag.

In der letzten Fraktion ergab die Silberbestimmung:

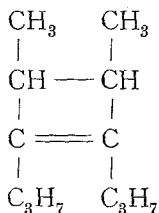
$0.1899 \text{ g}$  Silbersalz gaben  $0.1061 \text{ g}$  Ag, d. i.  $55.8\%$  Ag (für Buttersäure berechnet  $55.6\%$  Ag).

Aus diesen Versuchen läßt sich allerdings noch keine bestimmte Vermutung über die Konstitution dieses hier an Stelle

eines Pinakolins auftretenden Oxydes angeben: doch ist es nun sichergestellt, daß der bei der Behandlung des Pinakons (aus Äthylpropylketon) mit verdünnter Schwefelsäure entstehende sauerstoffhaltige Körper weder ein Keton, noch ein Alkohol, sondern ein Oxyd ist. Erklärt man die Bildung dieser Verbindung nach Prof. Lieben,<sup>1</sup> so läßt sich vielleicht für die Bildung des Kohlenwasserstoffes die folgende Erklärung geben:



Das System  $-\text{CH} = \text{C} \cdot \text{C} = \text{CH}-$  (Thiele's »konjugiertes System«) kann sich möglicherweise so umlagern, daß eine Verschiebung der doppelten Bindung auftritt und sich gleichzeitig ein Ring bildet. Es würde resultieren:



wodurch sich die Addition von nur 2 Bromatomen erklärt.

Leider war es uns aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht möglich, volle Klarheit über die Konstitution dieser Körper zu erhalten, doch hoffen wir, daß wir bei späterer Gelegenheit diese Frage zum Abschlusse werden bringen können.

Am Ende unserer Ausführungen angelangt, sagen wir Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben, von dem wir die Anregung zu diesen Untersuchungen erhielten, für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse unseren höflichsten Dank, ebenso Herrn Prof. D. C. Pomeranz für freundlichen Rat und Hilfe.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1905, p. 38.