

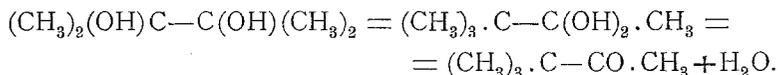
Notiz über Einwirkung verdünnter Säuren auf Pinakone

von

Ad. Lieben.

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

Bekanntlich hat Butlerow¹ nachgewiesen, daß dem aus Pinakon (ex Dimethylketon) durch Einwirkung verdünnter Säuren hervorgehenden sogenannten Pinakolin die Formel $C(CH_3)_3 \cdot CO \cdot CH_3$ zukommt und hat dessen Bildung durch die am nächsten liegende Annahme erklärt, daß das im Pinakon an ein C gebundene Hydroxyl mit dem an das benachbarte C gebundenen Methyl Platz wechselt:

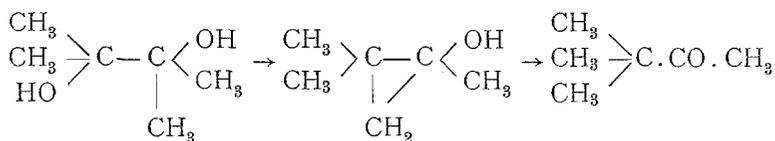


Es läßt sich nicht leugnen, daß diese Wanderung eines Alkyls unter Sprengung seiner Kohlenstoffbindung einigermaßen befremdlich ist, da wir gewohnt sind, Bindungen von C an C für sehr fest zu halten. Doch fehlt es auch nicht an Fällen, in denen Kohlenstoffbindungen sehr leicht gelöst werden, wie z. B. der leichte Zerfall der Acetessigsäure, des Dicyans unter Einfluß von Kali oder auch nur von Wasser u. s. w. uns zeigt.

Die erwähnte Schwierigkeit entfällt ganz, wenn man Erlenmeyer's geistreiche Interpretation der Pinakolinbildung² annimmt, wonach als Zwischenprodukt ein Dreiering entstehen würde, der alsbald wieder gesprengt wird:

¹ Liebig's Annalen, 170, 162 und 174, 125.

² Berl. Ber., 14, 322 (1881).

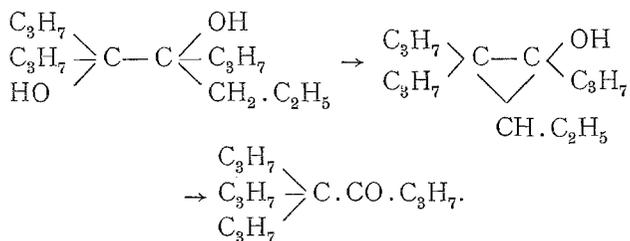


Dagegen bietet sich hier die andere Schwierigkeit, daß man eine Abspaltung von OH nicht, wie das häufig der Fall ist, mit einem H von α -C, sondern mit einem H von β -C anzunehmen gezwungen ist, wofür keinerlei Evidenz vorliegt. Auch erfolgt im Gegensatz zur Leichtigkeit, mit der sich Sechser- oder Fünferinge bilden, die Bildung eines Dreieringes gewiß nur schwer.

Zu Gunsten der Auffassung, daß bei der Pinakolinbildung ein einfacher Austausch von Hydroxyl und Methyl, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, statt hat, spricht das Argument, daß mit dieser Annahme die Pinakone in ihrem Verhalten zu verdünnten Säuren ganz in die Reihe der übrigen 1,2-Glykole sich einfügen, welche sämtlich durch Austausch von H gegen OH entweder Aldehyde oder Ketone oder beide zugleich bilden. Wenn die zwei benachbarten, an OH gebundenen C auch an H gebunden sind oder wenigstens eines derselben an H gebunden ist, so wird das leicht bewegliche H gegen OH ausgetauscht; sind hingegen beide C nicht an H, sondern außer an OH nur an Alkyle gebunden, so kann der Fall eintreten, daß das im Vergleich zu H viel schwerer bewegliche Alkyl mit dem OH des Nachbar-C Platz wechselt. Hier drängt sich der Gedanke auf, dem ich schon in meiner Abhandlung über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glykole¹ Ausdruck gegeben habe, ob nämlich alle Alkyle in gleicher Weise einer solchen Wanderung fähig sind oder ob nur gewisse Alkyle, z. B. das dem H am nächsten stehende CH_3 , wenn sie in einem Pinakon an C.OH gebunden sind, die Rolle des H in sonstigen 1,2-Glykolen übernehmen können. Nur solche Pinakone würden Pinakoline, d. h. Ketone $\text{R}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ liefern, während andere Pinakone sich ganz anders verhalten und vielleicht Oxyde geben würden.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 64.

Dazu mag noch bemerkt werden, daß im Sinne der Erlenmeyer'schen Vorstellung von der Pinakolinbildung ein Unterschied im Verhalten verschiedener Pinakone je nach der Natur der an C.OH gebundenen Alkyle nicht wahrscheinlich ist. Denn die Bildung eines Dreieringes kann ebenso gut an einem Pinakon ex Dipropylketon wie am Pinakon ex Dimethylketon sich vollziehen:

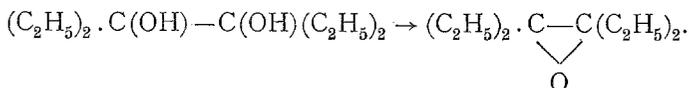


Es schien mir um so mehr geboten, dem Gedanken, ob nur gewisse (z. B. die Methyl enthaltenden) Pinakone mit verdünnten Säuren Pinakoline $\text{R}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ liefern, experimentell nachzugehen, als, wenn man die bisher bekannten Pinakoline aus der Fettreihe durchgeht, man die Wahrnehmung macht, daß sie sämtlich aus Pinakonen hervorgehen, die mindestens eine Methylgruppe gebunden an C.OH enthalten. Ich habe deshalb einige Herren in meinem Laboratorium veranlaßt, zu untersuchen, ob Pinakone, die aus Diäthyl-, Dipropylketon u. dgl. hervorgehen, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sich analog wie das Pinakon aus Dimethylketon verhalten, d. h. Pinakoline liefern. Die erste dieser Untersuchungen, das Butyronpinakon betreffend, wurde von Herrn Zumpfe ausgeführt und bereits veröffentlicht.¹ Eine zweite Arbeit, die das Propionpinakon betrifft, von Herrn S. Kohn, folgt im Anschluß an vorliegende Notiz.

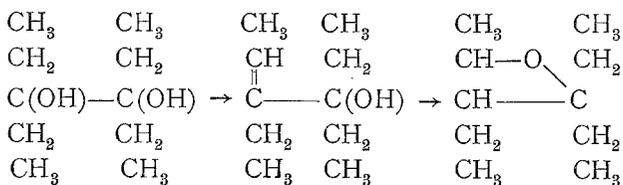
Beide Arbeiten haben übereinstimmend ergeben, daß kein Pinakolin $\text{R}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ entsteht; vielmehr bilden sich aus Butyronpinakon ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ und ein Oxyd $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$, aus Propionpinakon ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ und ein Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Die Kohlenwasserstoffe enthalten eine doppelte

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 124 (1904).

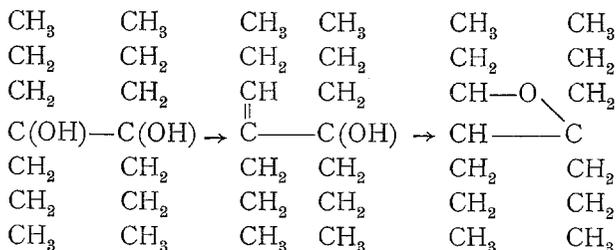
Bindung. Die beiden Oxyde sind schwer angreifbare Körper, die keine Oxime liefern und von Zinkäthyl nicht angegriffen werden. Da ihr Oxydcharakter außer Zweifel steht, würde es wohl am nächsten liegen, ihre Bildung und ihre Konstitution in folgender Weise aufzufassen:



Dagegen spricht aber ihr Verhalten zu Wasser, von welchem sie selbst beim Erhitzen auf 200° im Rohre nicht angegriffen werden, während dies von einem 1,2-Oxyd unter Rückbildung von Pinakon zu erwarten wäre. Die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser würde auf 1,4- oder 1,5-Oxyde hinweisen, doch läßt sich die Bildung solcher Oxyde aus Pinakonen nicht in einfacher und begründeter Weise deuten. Über das Verhalten von 1,3-Oxyden zu Wasser ist bisher nichts bekannt. Wenn man die vorläufig ganz unbewiesene Annahme machen dürfte, daß sie sich den 1,4-Oxyden in dieser Beziehung ähnlich verhalten, so ließe sich die Entstehung aus den Pinakonen und die Konstitution der Oxyde etwa in folgender Weise deuten:



und ähnlich für das Oxyd aus Butyronpinakon:



Diese Deutung ist einstweilen rein hypothetisch und es wird noch weiterer Versuche bedürfen, um die Konstitution der angeführten Oxyde und Kohlenwasserstoffe festzustellen. Auch werden die Versuche fortgesetzt, um zu ermitteln, ob in der Tat nur solche Pinakone, welche Methyl an C.OH gebunden enthalten, Pinakoline liefern, wie es nach den Versuchen Zumpfe's und S. Kohn's den Anschein hat. Dem entgegen stehen die Beobachtungen an dem aus Benzophenon dargestellten Pinakon, welches zwei isomere Benzpinakoline liefern soll, deren eines anscheinend die Konstitution $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ aufweist.
