

Untersuchungen über das Pinakolin aus dem Pinakon des Methyläthylketons

von

Berta Braun und Hans Kittel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1906.)

Glücksman¹ und nach ihm Schindler² erhielten durch Einwirkung von 90prozentiger Schwefelsäure auf Trimethyläthylidenmilchsäure einen Körper, der bei näherer Untersuchung als Isopropylmethylketon erkannt wurde, während — entsprechend der Aldehydbildung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf gewöhnliche Milchsäure — ein Aldehyd erwartet worden war.

Hofrat Professor Lieben veranlaßte uns, in der vorliegenden Arbeit zu untersuchen, ob homologe Milchsäuren bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein gleiches Verhalten zeigen oder ob der entsprechende Aldehyd zu gewinnen wäre. Zu diesem Zwecke wurde das Methyläthylketon zu Pinakon reduziert und dieses durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das entsprechende Pinakolin übergeführt. Aus letzterem wurde durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung eine Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$ hergestellt, die bei ihrer Reduktion mit Natriumamalgam eine Milchsäure von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$ ergab. Diese wurde dann der Behandlung mit 90prozentiger Schwefelsäure unterzogen.

¹ Monatshefte für Chemie, 12, 356 (1891).

² Ibidem, 13, 647 (1892).

Die im vorhergehenden kurz skizzierte Arbeit nahm folgenden Verlauf:

I. Reduktion des Methyl-Äthylketons.

a) Behufs Reduktion des zum Ausgangsmaterial genommenen Ketons wurden je 60 g desselben über eine Pottaschelösung, die sich in einem weithalsigen, mit Rückflußkühler verbundenen Kolben befand, geschichtet und dann das Natrium (zirka 20 g Na auf 60 g Keton) in erbsengroßen Stücken eingetragen. Nach vollständiger Oxydation des Natriums wurde die obere Schichte der Kolbenflüssigkeit abgehoben und fraktioniert.

Dabei wurde gefunden:

Zirka 40% secund. Butylalkohol,
8% Pinakon,
12% unverbrauchtes Keton,
40% eines Körpers, dessen Siedepunkt bei etwa 256° lag.

b) Wegen der geringen Ausbeute an Pinakon wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine andere Methode, das Keton zu reduzieren, angewendet. Letzteres wurde in der dreifachen Menge Äther gelöst und so über eine wässrige Lösung von Pottasche geschichtet. Jetzt wurde wieder Natrium (das Zweibis Dreifache der theoretischen Menge) wie vorher eingetragen. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches ergab:

Zirka 65% Alkohol,
10 bis 12% Pinakon,
10% unverbrauchtes Keton,
12% des bei 256° siedenden Körpers.

Die Reduktion in ätherischer Lösung wurde anfangs unter Kühlung ausgeführt, indem die Kolben in kalte Wasserbäder gestellt wurden. Ein Versuch, statt des kalten Kühlwassers solches von einer Temperatur von 30 bis 40° anzuwenden, ergab eine bessere Ausbeute an Pinakon, weshalb bei der Reduktion der letzten Partien Ketons die Kolben in lauwarmer Wasserbäder gestellt wurden.

c) Auch die Möglichkeit, durch elektrolytische Reduktion des Methyl-Äthylketons die Ausbeute an Pinakon zu erhöhen, wurde in Betracht gezogen; doch ergaben die diesbezüglich angestellten Versuche ein negatives Resultat.

II. Untersuchung des Reduktionsproduktes vom Siedepunkt 256°.

Dieser Körper ist bereits von Julian Schramm¹ bei der Reduktion des Methyl-Äthylketons erhalten worden. Da aber von dem genannten Forscher wegen unzureichender Menge weder eine genaue Elementaranalyse noch sonstige nähere Untersuchungen über die Natur dieses Produktes vorgenommen werden konnten, wurde ihm in dieser Arbeit ein näheres Augenmerk zugewendet.

Der Körper — eine ölige Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe — wurde zunächst durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt und dann analysiert.

1) Es ergaben 0·1525 g Substanz, 0·1550 g H₂O und 0·44655 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H.....	11·11	11·29
C.....	80·00	79·86

2) Es ergaben 0·18799 g Substanz 0·18985 g H₂O und 0·55075 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H.....	11·11	11·22
C.....	80·00	79·90

Diese Zahlen beziehen sich auf einen Körper C₁₂H₂₀O, der analog der Phoronbildung aus Aceton erwartet werden durfte.

¹ Berl. Ber., 16, 1581.

Das Molekulargewicht wurde durch eine Dampfdichtebestimmung, die wegen des hohen Siedepunktes der Substanz nach dem Verfahren von Bleier und Kohn im Vakuum ausgeführt wurde, bestimmt.

Die Konstante des Apparates bezogen auf Naphthalin als Heizflüssigkeit wurde gefunden zu 1060.

- 1) 0·0245 g Substanz brachten bei ihrer Vergasung einen Überdruck von 145 mm (Vaselinöl) hervor.

Nach $p : C = Q : M$ ist

$$M = \frac{Q \cdot C}{p} = \frac{24 \cdot 5 \times 1060}{145} = 179 \cdot 1$$

Berechnet..... 180 Gefunden.... 179·1

- 2) 0·0265 g Substanz ergaben einen Überdruck von 157·5 mm.

$$M = \frac{26 \cdot 5 \times 1060}{157 \cdot 5} = 178 \cdot 3$$

Berechnet.... 180 Gefunden.... 178·3

Dadurch war der Beweis für die empirische Formel des Körpers $C_{12}H_{20}O$ erbracht. Um zu zeigen, daß derselbe eine dem gewöhnlichen Phoron homologe Verbindung sei, wurde er auf das Vorhandensein doppelter Bindungen untersucht und zu diesem Zwecke eine Bromaddition vorgenommen, die folgendes Resultat ergab:

Verwendet wurden für 0·30367 g Substanz, die in Tetrachlorkohlenstoff gelöst waren, 0·535 g Brom.

Daraus berechnet sich als Anzahl der addierten Bromatome 3·97, also sind zwei doppelte Bindungen im Molekül vorhanden.

Um endlich den Nachweis auf das Vorhandensein einer CO-Gruppe im Molekül zu erbringen, wurde das Oxim des Körpers dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 6 g Substanz mit 4·5 g durch Na_2CO_3 genau neutralisierten Hydroxylamin-

chlorhydrats versetzt und in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa dreistündigem Kochen wurde etwas NaOH hinzugefügt und dann weitere zwei Stunden erhitzt. Hierauf wurde die Flüssigkeit von einigen Flocken abfiltriert, mit viel Wasser versetzt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der so erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther abgedampft. Es blieb eine dickflüssige Substanz zurück, deren Siedepunkt bei etwa 260° lag. Die Analyse ergab für Stickstoff:

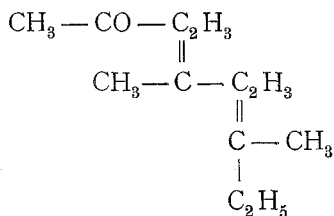
Auf 0·1697 g Substanz kamen 11·5 cm^3 N (bei 24° und 743 mm Barometerstand).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.	7·18	7·42

Das Oxim konnte ebensowenig wie der Körper $C_{12}H_{20}O$ zum Erstarren gebracht werden.

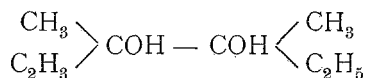
Letzterer ist also analog dem gewöhnlichen Phoron aus drei Molekülen Methyl-Äthylketon unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden. Es könnte ihm auf Grund seiner Zusammensetzung, der zwei doppelten Bindungen und seines Ketoncharakters etwa nachstehende Strukturformel zugeschrieben werden:



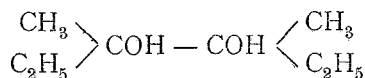
III. Überführung des Pinakons in Pinakolin.

In einer Arbeit von Selinsky und Krapivin¹ über das Pinakon

¹ C. 1893, I, 383.



ist angegeben, daß dieser Körper in einer flüssigen und einer festen Modifikation auftrete. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde bei der Destillation des genannten Körpers unter gewöhnlichem Drucke die Wahrnehmung gemacht, daß nur ein Teil des zwischen 200 und 205° übergehenden Produktes erstarrte, während der andere größere Teil flüssig blieb. Da aber die Kristalle nach dem Trocknen im Vakuum, wieder an die Luft gebracht, zu zerfließen begannen, lag die Vermutung nahe, daß die teilweise Verflüssigung des Pinakons infolge geringer Verunreinigung eingetreten sei. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Destillation im Vakuum ausgeführt. Es gelang, das ganze Produkt bis auf einen kleinen Vorlauf zum Erstarren zu bringen. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag gleich dem des zuerst auskristallisierten bei 49°. Dadurch erscheint alsoargetan, daß der Körper



in reinem Zustande nur in einer, und zwar in der festen Form auftritt.

Bei der Überführung des Pinakons in Pinakolin wurde nach den Angaben Herschmann's¹ vorgegangen und das gereinigte Pinakon mit Schwefelsäure behandelt. Nach mehrfachen Versuchen, durch Änderung der Konzentration der Schwefelsäure die Ausbeute zu verbessern, wurde das Pinakon mit der drei- bis vierfachen, Menge zehnpromentiger Schwefelsäure durch vier Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann abgehoben, bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert. Es wurden dabei, entsprechend den Angaben Herschmann's, drei Fraktionen gewonnen, ein Kohlenwasser-

¹ Monatshefte für Chemie, 14, 233 (1893).

stoff zwischen 115° und 125° übergehend, ein zwischen 130° und 135° siedendes Produkt und endlich die Hauptmenge, die zwischen 148° und 154° überging.

Alle drei Destillate wurden analysiert, aber nur das letzte erwies sich dabei als ein reiner Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O$.

0·1460 g Substanz gaben nämlich 0·1630 g H_2O und 0·4020 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H.....	12·50	12·40
C.....	75·00	75·09

Über die beiden anderen Fraktionen siehe Herschmann, l. c.

IV. Oxydation des Pinakolins.

Um das gewonnene Pinakolin in die entsprechende Keton-säure überzuführen, wurden je 20 g der Substanz mit 49·2 g Kaliumpermanganat und 20 g NaOH in der Weise oxydiert, daß das Permanganat und Ätznatron in zwei Liter Wasser gelöst und dann in dünnem Strahle zu dem in Wasser emulsierten Pinakolin hinzugefügt wurden. Bei dieser Reaktion wurde keine merkliche Temperaturerhöhung wahrgenommen. Die violette Färbung des Permanganats schlug rasch in Grün um und nach etwa dreistündigem Schütteln war die oberhalb des Braunsteins stehende Lösung vollständig entfärbt. Nachdem das Mangansuperoxyd sich vollständig abgesetzt hatte, wurde filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingengt und hierauf mit Schwefelsäure übersäuert. Die dadurch in Freiheit gesetzten organischen Säuren wurden in Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels einer Vacuumdestillation unterworfen. Bei einem Drucke von 12 mm Hg konnten dabei folgende Fraktionen gewonnen werden:

Bei 20° eine Säure in ziemlich beträchtlicher Menge, die schon durch den Geruch als Essigsäure erkennbar war. Es wurde ein Silbersalz dargestellt und analysiert.

0·1269 g des Salzes gaben 0·08195 g Ag.

Dies ergibt einen Silbergehalt von 64·58% Ag, während die auf essigsäures Silber bezogene Menge des Metalls sich zu 64·65% berechnet.

Eine bei 100° siedende Fraktion wurde in zu geringer Menge erhalten, um in der zur Analyse erforderlichen Reinheit dargestellt werden zu können.

Die höchste Fraktion (bei 110° übergehend) war eine unmittelbar nach der Destillation farblose Flüssigkeit, die aber allmählich eine braunrote Färbung annahm. Nach wiederholten Fraktionieren wurde ein Silbersalz dargestellt. Dabei ergaben:

0·1921 g des Salzes 0·0779 g Ag.

Daraus wurde als Silbergehalt des Salzes gefunden 40·55%, der auf eine Säure $C_8H_{14}O_3$ schließen läßt, deren Silbersalz 40·74% Ag enthält.

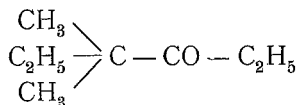
Das Salz kristallisiert in langen Nadeln. Die Verbrennung der freien Säure lieferte keine genauen Resultate. Dies ist vielleicht auf eine Verunreinigung, vielleicht auf die Zersetzlichkeit dieses Körpers im freien Zustande zurückzuführen, worauf auch die allmähliche Braunfärbung desselben hinweisen würde.

Es ergaben 0·2600 g Substanz 0·2023 g H_2O und 0·5701 g CO_2 .

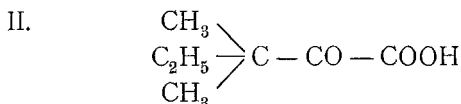
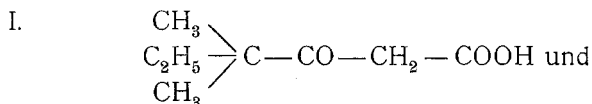
In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_{12}O_3$	$C_8H_{14}O_3$	
H.....	8·33	8·80	8·65
C.....	58·33	60·76	59·80

Herschmann und Lawrinowitsch haben auf Grund der Oxydationsprodukte des Pinakolins diesem die Struktur:



zugewiesen. Durch Oxydation dieses Körpers ist die Entstehung zweier Säuren denkbar, nämlich:



Von diesen beiden Säuren tritt aber scheinbar nur die eine auf; denn das bei der Silbersalzbestimmung erhaltene Resultat entspricht dem Ag-Gehalte eines Satzes der Säure I.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5$	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5$
Ag.....	40·55	40·74	43·01

Auch wenn ein Überschuß an Kaliumpermanganat (d. i. 5 statt 3 Atome O auf ein Molekül Pinakolin) angewendet wurde, ergab sich dieses Resultat.

Die freie Säure konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden, während die homologe Trimethylbrenztraubensäure von Glücksmann im festen Zustande erhalten wurde.

V. Reduktion der γ -Dimethyl- α -Äthyl- β -Ketonsäure.

Um von der erhaltenen Ketonsäure zur entsprechenden Oxyssäure zu gelangen, wurde die neutralisierte Lösung der durch Oxydation des Pinakolins erhaltenen organischen Säuren nach dem Abfiltrieren vom Mangansuperoxyd zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wurde in sehr wenig Wasser

aufgenommen und mit vierprozentigem Natriumamalgam (zirka 212 g auf je 20 g Pinakolin) versetzt. Nach beendeter Reduktion wurde das Quecksilber entfernt, mit Schwefelsäure übersäuert und zur Entfernung der gefärbten Verunreinigungen kurze Zeit in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben nach Zusatz von etwas Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren schieden sich beim Erkalten der Lösung plättchenförmige Kristalle aus, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Um die in der Lösung noch vorhandenen organischen Säuren zu gewinnen, wurde eine Wasserdampfdestillation vorgenommen. Es gelang dadurch, die Oxysäure von den übrigen bei der Oxydation gebildeten Säuren zu trennen, indem erstere, gleichwie die ihr homologe Trimethylmilchsäure, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Die Oxysäure wurde aus ihrer wässrigen Lösung bis zur Erschöpfung mit Äther extrahiert. Sie kristallisierte aus diesem in Form kleiner Plättchen aus, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz bestimmt; er liegt bei 82°.

Die Analyse des Körpers, die dann vorgenommen wurde, ergab:

- 1) Auf 0·2337 g Substanz kamen 0·21521 g H₂O und 0·5154 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	C ₇ H ₁₄ O ₃	C ₈ H ₁₆ O ₃	
H.....	9·59	10·00	10·23
C.....	57·54	60·00	60·15

- 2) Auf 0·19995 g Substanz kamen 0·17955 g H₂O und 0·4388 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden
H.....	9·97
C.....	59·85

Dem vorliegenden Körper kommt demnach die Formel $C_8H_{16}O_3$ zu.

Es wurden nun Salze dieser Säure dargestellt.

Das Silbersalz, ein weißes kristallinisches Pulver, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·27965 g Substanz hinterließen beim Glühen 0·11278 g Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_{13}O_3$	$C_8H_{15}O_3$	
Ag.	42·67	40·43	40·33

Das Kalziumsalz, ebenfalls eine weiße kristallinische Masse, wurde nach dem Umkristallisieren sorgfältig mit Filtrierpapier abgepreßt und dann auf seinen Gehalt an Kristallwasser untersucht:

0·25485 g Substanz erlitten durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° einen Gewichtsverlust von 0·03405 g, das sind 13·36% des verwendeten Salzes, was drei Molekülen Kristallwasser (berechnet 13·11%) entspricht.

Die wasserfreie Substanz wurde analysiert; dabei gaben:

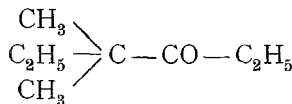
- 1) 0·1991 g Substanz beim Glühen 0·0312 g CaO.
- 2) 0·1560 g Substanz beim Glühen 0·0244 g CaO.

In 100 Teilen:

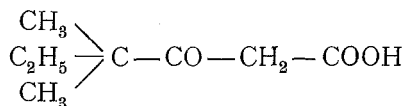
Berechnet für $C_8H_{15}O_3$ ca.	Gefunden	
	I	II
15·64	15·67	15·64

Gemäß diesen Analysen ist der behandelte Körper eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$.

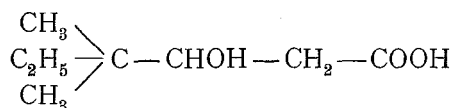
Das Pinakolin



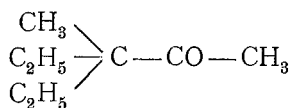
hat demnach bei der Oxydation in alkalischer Permanganatlösung eine Ketonsäure der Formel



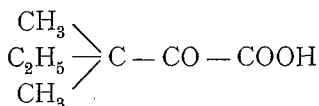
und diese bei ihrer Reduktion eine Oxysäure von der Formel



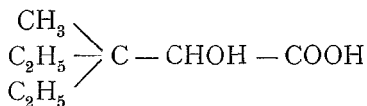
gegeben. Da aber die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen war, daß das Pinakolin nicht die obenstehende Formel, sondern folgende besitze:



mußten für die gewonnenen Säuren auch die isomeren Formeln:



beziehungsweise:



in Betracht gezogen werden. Um eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu treffen, wurden zunächst die bei der Oxydation des Pinakolins erhaltenen, später einer Reduktion unterworfenen Nebenprodukte, die ebenfalls sauren Charakter aufwiesen, untersucht. Zu diesem Zwecke mußten die bei der Wasserdampfdestillation übergegangenen Produkte mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen dieser Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels durch Fraktionieren getrennt werden. Dabei ergaben sich zwei Fraktionen: die eine, bei 118°

aufgefangen, wurde zum Teil zu einem Silbersalz verarbeitet und dieses analysiert:

0·19035 g Substanz hinterließen beim Glühen 0·12295 g Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für CH ₃ COO Ag	Gefunden
N.....	64·65	64·59

Diese Bestimmung bestätigt also die bereits von Herschmann¹ gefundene Tatsache, daß bei der Oxydation des Pinakolins Essigsäure als Spaltungsprodukt auftritt. (Sie wurde als solches im Verlauf dieser Arbeit auch bei der Herstellung der Ketonsäure bereits nachgewiesen.)

Eine zweite Fraktion wurde zwischen 185° und 190° aufgefangen. Aus dieser konnte ein Kalziumsalz dargestellt werden, dessen Analyse nachstehende Resultate lieferte:

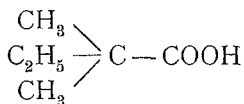
0·2900 g Substanz verloren beim längeren Erhitzen auf 150° 0·0930 g ihres Gewichtes (32·07%), was auf einen Kristallwassergehalt von sieben Molekülen schließen läßt, die 31·82% des Gesamtgewichtes betragen würden.

Von dem wasserfreien Salz gaben 0·1926 g und 0·0403 g CaO.

In 100 Teilen:

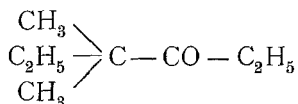
	Berechnet für		Gefunden
	C ₇ H ₁₃ O ₂	C ₆ H ₁₁ O ₂	
CaO.....	18·79	20·74	20·92

Dadurch ist die analysierte Säure charakterisiert als eine Diamethyläthylelessigsäure:



¹ Monatshefte für Chemie, 14, 233 (1893).

wie sie zu erwarten ist, wenn das Pinakolin die Formel:



besitzt.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Strukturformel wird im folgenden gebracht.

VI. Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf γ -Dimethyläthyl- β -Oxybuttersäure.

Der vorgesetzten Aufgabe gemäß sollte nun versucht werden, von der erhaltenen Oxysäure zu dem entsprechenden Aldehyd zu gelangen.

Es wurden deshalb zunächst 4 g Substanz mit überschüssiger konzentrierter Phosphorsäure und ungefähr 7 g Bleisuperoxyd versetzt, worauf in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Dabei zeigte sich eine schwache Gasentwicklung. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Statt der erwarteten neutralen wies aber das Destillat saure Eigenschaften auf. Wahrscheinlich waren infolge der Oxydationswirkung des Bleisuperoxyds saure Spaltungsprodukte entstanden.

Eine Trennung und Analyse dieser Körper konnte wegen zu geringer Mengenverhältnisse nicht vorgenommen werden.

Es wurden nun weitere 3 g Oxysäure mit der drei- bis vierfachen Menge 90prozentiger Schwefelsäure versetzt und unter Rückflußkühlung im Wasserbade auf einer Temperatur von ungefähr 50° gehalten. Dabei konnte die ziemlich lebhaft entwickelte Entwicklung eines Gases beobachtet werden, das, in Barytwasser geleitet, keinen Niederschlag hervorbrachte.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde mit der 20fachen Menge Wassers versetzt und im Kohlensäurestrom destilliert. Unter den zuerst übergehenden Anteilen befand sich nun ein gelbliches, angenehm riechendes Öl von neutraler Reaktion. Es wurde sorgfältig gesammelt, getrocknet und dann

auf die allgemeinen Aldehydeigenschaften hin untersucht. Der Körper gab aber weder die Silberspiegelreaktion noch rötete er durch schwefelige Säure entfärbte Fuchsinlösung; er zeigte demnach keinen Aldehydcharakter.

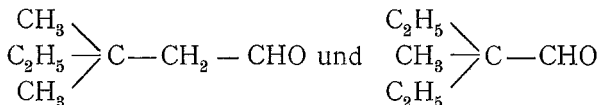
Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde eine Analyse vorgenommen. Es gaben:

0·1306 g Substanz 0·1456 g H₂O und 0·3534 g CO₂.

In 100 Teilen:

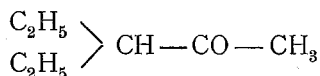
	Berechnet auf <u>C₇H₁₄O</u>	<u>Gefunden</u>
H.....	12·28	12·39
C.....	73·69	73·79

Wegen Mangels aller Aldehydeigenschaften kommen die Aldehyde:

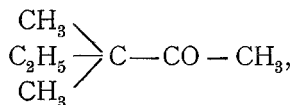


nicht in Betracht.

Dieser Körper könnte das isomere Keton:



vorstellen. Aber auch mit diesem ist er nicht identisch, da er in seinem Siedepunkte nicht mit demselben übereinstimmt. Er siedet nämlich zwischen 131 und 132° gleich einem Keton:



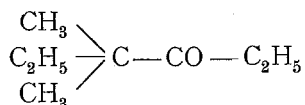
das von Wischnegradsky¹ aus Zn(CH₃)₂ und dem Chlorid der Dimethyläthyllessigsäure dargestellt wurde und dessen Siedepunkt mit 131·5 bis 132·5° angegeben wird.

¹ A. 187, 103.

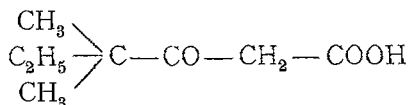
Mangel an Material war die Ursache, weshalb die Struktur dieses Körpers nicht noch durch weitere Untersuchungen klargelegt wurde.

Doch lassen sich wohl aus den gefundenen Tatsachen folgende Schlüsse ziehen:

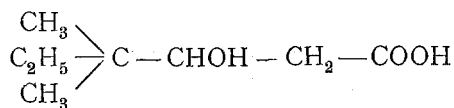
1. Die dem aus Methyl-Äthylketon hergestellten Pinakolin von Lawrinowitsch und Herschmann zuerkannte Strukturformel wird dadurch bestätigt. Sie ist demnach:



2. Den neu aufgefundenen Säuren sind die Formeln:

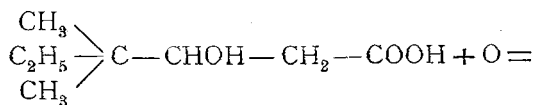


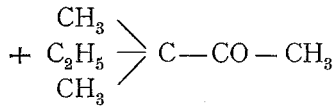
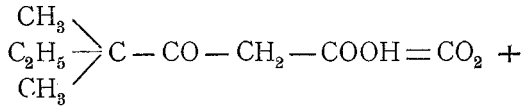
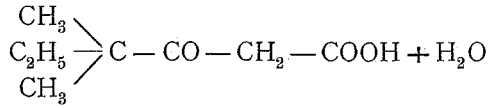
d. i. γ -Dimethyläthylacetessigsäure oder 3·3 Dimethyl-Hexan (4) on 5. Säure, beziehungsweise:



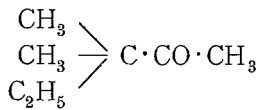
d. i. γ -Dimethyläthyl- β -Oxybuttersäure zuzuschreiben.

3. Infolge der oxydierenden Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die zuletzt genannte γ -Dimethyläthyl- β -Oxybuttersäure hat sich wahrscheinlich die Ketonensäure zurückgebildet, die dann unter Abspaltung von CO_2 ein Keton lieferte, entsprechend den Gleichungen:

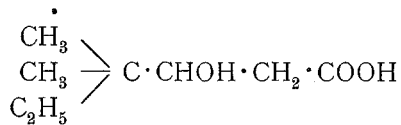




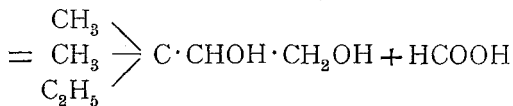
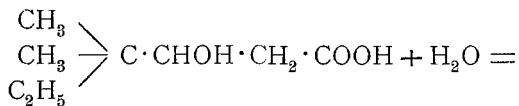
Statt in vorstehender Weise ließe sich die Bildung des Ketons

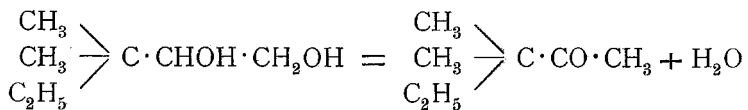


aus der Säure



unter dem Einfluß starker Schwefelsäure vielleicht auch so erklären, daß Ameisensäure, die in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, abgespalten wird, während vorübergehend ein α -Glycol entsteht, das alsbald sich in das Keton umsetzt:





Zum Schlusse gestatten wir uns, unserem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben sowie Herrn Professor Dr. Pomeranz für die vielen fördernden Ratschläge, die sie uns bei der Arbeit erteilten, unseren besten Dank auszusprechen.
