

Über das Pinakon des Diäthylketons und seine durch Säurewirkung entstehenden Derivate

von

Dr. Maximilian Samec.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1907.)

Bekanntlich hat Butlerow¹ nachgewiesen, daß das durch Reduktion des Dimethylketons erhaltene Pinakon unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure Wasser abspaltet und in das Keton (Pinakolin) $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COCH}_3$ übergeht, indem eine Methylgruppe mit dem benachbarten Hydroxyl Platz wechselt. Lieben² hat darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn man einen Platzwechsel von **H** mit einem benachbarten **OH** annimmt, um die Bildung von Aldehyden oder Ketonen aus 1, 2-Glykolen durch Wirkung verdünnter Säuren zu erklären, und wenn man in analoger Weise beim Pinakon (aus Dimethylketon) einen Platzwechsel von Methyl mit einem benachbarten **OH** annimmt, daraus noch keineswegs folgt, daß auch schwerere Alkyle wie Äthyl, Propyl und dergleichen hinreichende Beweglichkeit besitzen, um eines solchen Austausches gegen ein benachbartes OH fähig zu sein. In der Tat haben die auf seine Anregung unternommenen Versuche über Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Pinakone aus Dipropylketon (Zumpfe),³ Diäthylketon (S. Kohn),⁴ Äthylpropylketon (Gold-

¹ Liebig's Annalen, 174, 125.

² Monatshefte für Chemie, 26, 36 und 23, 64 und 72.

³ Ibid., 25, 124 (1904).

⁴ Ibid., 26, 111 (1905).

berger und Tandler)¹ zu dem Ergebnis geführt, daß hier kein zur Gruppe der Ketone gehöriges Pinakolin, sondern ein damit isomeres Oxyd und zugleich ein Kohlenwasserstoff entsteht, der um 1 Molekül H_2O weniger als das Oxyd und um 2 Moleküle H_2O weniger als das untersuchte Pinakon enthält. Andererseits zeigten die Versuche von Herschmann² sowie von Braun und Kittel³ an dem Pinakon aus Methyläthylketon, daß in diesem Falle, in welchem neben Äthyl auch ein Methyl an die C.OH-Gruppe gebunden ist, ähnlich wie beim Pinakon aus Dimethylketon, ein ketonartiges Pinakolin erhalten wird. Die angeführten Versuche sprechen also ganz im Sinne von Lieben's Vermutung dafür, daß, ähnlich wie in 1, 2-Glykolen unter dem Einfluß verdünnter Säuren ein H mit einem an das benachbarte C gebundenen OH Platz wechseln kann, ein solcher Platzwechsel auch zwischen CH_3 und OH bei den Pinakonen (die ja auch 1, 2-Glykole sind) erfolgen kann, daß dagegen die höheren Alkyle wie C_2H_5 , C_3H_7 etc. die hierzu erforderliche Beweglichkeit anscheinend nicht mehr besitzen. Es hat sich ferner herausgestellt, daß die aus Pinakonen, in welchen C.OH an höhere Alkyle als CH_3 gebunden ist, entstehenden, den Pinakolinen isomeren Sauerstoffverbindungen $C_nH_{2n}O$ den chemischen Charakter von Oxyden haben, wobei wohl anzunehmen ist, daß dieselben einen Ring enthalten und dort das Sauerstoffatom ein Glied dieses Ringes bildet. Man darf ferner annehmen, daß diese Oxyde keine 1, 2-Oxyde sind, da sie, mit Wasser erhitzt, nicht die Pinakone regenerieren. Die zugleich mit den Oxyden entstehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} scheinen den Oxyden ähnlich konstituiert zu sein und auch einen Ring zu enthalten, weshalb sie nur Br_2 zu addieren vermögen. Die aus ihnen durch Wasserstoffaddition hervorgehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} vermögen überhaupt kein Brom zu addieren, scheinen also wohl denselben Ring zu enthalten wie die C_nH_{2n-2} .

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1473 (1905).

² Ibid., 14, 233 (1893).

³ Ibid., 27, 803 (1906).

Die Konstitution der Oxyde $C_nH_{2n}O$ und der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} womöglich weiter aufzuklären, war der Zweck der folgenden auf Prof. Lieben's Aufforderung ausgeführten Versuche.

Darstellung des Pinakons.

Zu meinen Versuchen verwendete ich das Diäthylketon, welches mit Natrium zu Pinakon reduziert wurde. Dabei schloß ich mich wesentlich an die Angaben Schramm's¹ und Kohn's² an, doch gelang es durch einige Modifikationen, die Ausbeuten an Pinakon einigermaßen zu verbessern.

Je 500 g Keton wurden in gleicher Menge Äther gelöst und mit 20% Pottaschelösung, deren Volum etwa das $1\frac{1}{2}$ fache der Ketonäthermischung war, unterschichtet. Darauf wurden sehr kleine Natriumstücke unter guter Wasserkühlung eingetragen, wobei jede zu stürmische Reaktion hintangehalten wurde. Nach etwa 3 Tagen war das gesamte Natrium in Reaktion gebracht worden und das alkalische Gemisch 4 Tage im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert.

Nachdem unter gewöhnlichem Drucke der Äther, das Carbinol und unverändertes Keton abdestilliert worden waren, setzte ich die Destillation bei 20 mm Druck fort, wobei ich die Fraktionen bis 110° I, 110 bis 130° II, 130 bis 145° III und 145 bis 160° IV gesondert auffing. Nach einigem Fraktionieren erhielt ich zwei Körper, von denen der erste bei 122° destillierte, beim Abkühlen auf 0° erstarrte und mit dem Pinakon identisch war. Der zweite ging bei 153 bis 155° (20 mm) konstant über. Da weder Schramm noch Kohn diese Fraktion beobachtet hatten, ging ich an die Untersuchung derselben.

Phoron ex Diäthylketon.

Der letzterwähnte Körper hatte eine ölige Konsistenz, besaß einen angenehm harzigen Geruch und zeigte schwach lichtgrüne Farbe. Bei Abkühlen wurde die Flüssigkeit leimartig, schied aber auch bei -80° keine Kristalle ab. Mit Wasser

¹ Ber. d. deutschen chem. Ges., 16, 1584.

² Monatshefte für Chemie, 26, 111.

nicht mischbar, löst sie sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther. Von der Tatsache ausgehend, daß Schramm¹ bei der Reduktion des Methyläthylketons in Benzollösung ein phoronartiges Derivat beobachtet hatte, das seitdem Braun und Kittel² weiter untersucht haben, leitete ich meine weiteren Untersuchungen ein.

Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1676 g Substanz 0·4976 g CO₂ (0·1357 g C) und 0·1744 g H₂O (0·0194 g H).
 II. 0·1704 g Substanz 0·5061 g CO₂ (0·1380 g C) und 0·1787 g H₂O (0·0198 g H).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	<u>C₁₅H₂₆O</u>
C	80·97	80·99	81·08
H	11·58	11·62	11·81

Um die vermutlichen zwei doppelten Bindungen nachzuweisen, wurde eine gewogene Menge der Flüssigkeit in Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° eine Schwefelkohlenstoff-Bromlösung zutropfen gelassen.

0·7592 g Substanz entfärbten 12·91 cm³ Bromlösung, welche in 1 cm³ 0·0821 g Br enthielt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	<u>139·6</u>	<u>C₁₅H₂₆O</u>
Br.....		144·1

Die Molekulargröße wurde im Vakuum nach Bleier-Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit ermittelt.

Es gaben:

0·0138 g Substanz eine Druckzunahme von 65 mm, woraus nach der Formel

$$M = \frac{\text{Substanz. Konstante}}{\text{Druckerhöhung}}$$

für die Konstante 1060 das Molekulargewicht 225 folgte.

Berechnet für C₁₅H₂₆O: $M = 222$.

¹ Ber. d. deutschen chem. Ges., 16, 1584.

² Monatshefte für Chemie, 27, 805 (1906).

Der Körper zeigt also ganz die prozentuelle Zusammensetzung des erwarteten Phorons. Um auch seine Ketonnatur nachzuweisen, wurde die Einwirkung von Hydroxylamin untersucht.

Oximierung.

Zur Darstellung des Oxims wurde die auf 5 g Substanz berechnete Menge Hydroxylamin (1 Mol auf 1 Mol) mit der äquivalenten Menge 20prozentiger Sodalösung aus dem Chlorhydrate in Freiheit gesetzt und zur filtrierten Lösung desselben die in Alkohol gelöste Substanz eingetragen. Das Gemenge wurde einen Tag stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols durch mehrere Tage hindurch erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Reaktionsgemisch mit Äther extrahiert. Bei dreimaliger Wiederholung des Versuches fand sich im ätherischen Extrakte immer nur unverändertes Ausgangsmaterial vor. Dann wurden auf 1 Mol der in Alkohol gelösten Substanz $1\frac{1}{2}$ Mole der salzsauren Base und 6 Mole Kaliumhydroxyd¹ in Reaktion gebracht. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Gemisch zwei Tage erwärmt, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand einmal mit Äther durchgeschüttelt, wobei das Keton in Lösung ging, sodann drei Tage extrahiert. Beim Verdampfen des getrockneten Äthers schieden sich gelbbraune Kristalle ab. Diese erweichten beim Erwärmen allmählich und waren bei 52° geschmolzen; ein scharfer Schmelzpunkt konnte aber nicht beobachtet werden. Die Kristalle gaben sehr starke Stickstoffreaktion. Bei der quantitativen Stickstoffbestimmung lieferten:

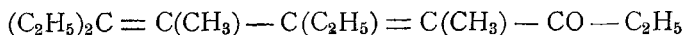
0·1420 g Substanz $7\cdot22\text{ cm}^3$ N bei 740 mm und 16° C., entsprechend 0·0082 g N.

100 Teile enthalten:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}$
N	5·78	5·91

¹ Vergl. Auwers, Ber. der Deutschen chem. Ges., 22, 605.

Diesen Befunden zufolge ist tatsächlich durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus drei Molekülen Keton ein ungesättigtes Keton nach Art des Phorons entstanden. Unter der Annahme, daß die der Carboxylgruppe benachbarten Methylenwasserstoffe als Wasser austreten, blieben für das Phoron zwei Strukturmöglichkeiten offen, nämlich:



oder:



Ich versuchte nun, das Phoron zu oxydieren.

Oxydation des »Phorons« mit Kaliumpermanganat.

10 g »Phoron« wurden mit wenig Wasser unterschichtet und portionenweise etwa 4prozentige kalte alkalische Chamäleonlösung in solcher Menge eingetragen, daß auf 1 Mol Phoron 4 Sauerstoffatome kamen (19 g KMnO_4). Das ganze Permanganat wurde binnen 8 Stunden in der Kälte unter Abscheidung von Braunstein entfärbt; der Geruch verschwand fast gänzlich. Durch die filtrierte alkalische Lösung wurde ein kräftiger Dampfstrom durchgeschickt, wobei nur geringe Mengen unveränderten Phorons übergingen. Darauf wurde der Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und nochmals mit Wasserdampf destilliert, während dafür Sorge getragen wurde, daß das Volum der sauren Flüssigkeit möglichst konstant blieb. Nachdem die übergende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr gezeigt hatte, wurde das Destillat mit überschüssigem Silberoxyd 2 Stunden gekocht, filtriert und die gebildeten Silbersalze in vier Fraktionen kristallisieren gelassen; jedes dieser Kristallgemische wurde dann noch in zwei Fraktionen zerlegt.

Die erstausgefallenen Silbersalze bildeten farblose Blättchen, die mittleren Fraktionen wiesen neben Blättchen noch glänzende Nadeln auf, während die letzten Fraktionen nur aus Nadeln bestanden.

Bei der Verbrennung lieferten die Blättchen:

- I. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·1433 *g* CO₂ (0·0391 *g* C), 0·0504 *g* H₂O (0·0056 *g* H) und 0·1177 *g* Ag.
 II. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·1438 *g* CO₂ (0·0391 *g* C), 0·0487 *g* H₂O (0·0054 *g* H) und 0·1180 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₃ H ₅ O ₂ Ag
C	19·72	19·72	19·90
H	2·83	2·72	2·76
Ag	59·39	59·53	59·66

Die Analyse der Nadeln ergab:

- I. 0·1960 *g* Substanz gaben 0·1023 *g* CO₂ (0·0279 *g* C), 0·0303 *g* H₂O (0·0034 *g* H) und 0·1263 *g* Ag.
 II. 0·2012 *g* Substanz gaben 0·1056 *g* CO₂ (0·0288 *g* C), 0·0316 *g* H₂O (0·0035 *g* H) und 0·1298 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₂ H ₃ O ₂ Ag
C	14·23	14·31	14·38
H	1·72	1·74	1·80
Ag	64·44	64·51	64·66

Der Analyse zufolge ist das schwerer lösliche Salz Silberpropionat, das leichter lösliche Silberacetat. Die Analysenresultate wurden durch die Bestimmung der Löslichkeit bestätigt. Diese wie alle im folgenden erwähnten Löslichkeitsbestimmungen wurden wie folgt ausgeführt: Ein Kölbchen von ungefähr 200 *cm*³ Inhalt wurde mit dem Salze beschickt und mit einer zur Lösung desselben unzureichenden Menge destillierten Wassers überschichtet. Der Kolbeninhalt wurde durch ein mechanisches Rührwerk in Bewegung gehalten und das ganze System auf die gegebene Temperatur konstant erwärmt. Nach Verlauf von 2 Stunden wurden zweimal je 50 *cm*³ Lösung abgehoben und in einem Teile die Menge des Kations analytisch bestimmt, im zweiten Teile durch Eindampfen und Trocknen

direkt das Gewicht des in 50 cm^3 Lösung gelösten Salzes gefunden. Bei den Blättchen fanden sich in der einen Portion Lösung von 20° $0\cdot4178\text{ g}$ Salz, während die zweite $0\cdot3305\text{ g}$ AgCl lieferte, entsprechend $0\cdot4169\text{ g}$ Salz.

Raupenstrauch¹ fand in 100 Teilen Wasser von 20° $0\cdot8361\text{ g}$ Silberpropionat.

Von den Nadeln lösten sich in 50 cm^3 bei der gleichen Temperatur $0\cdot5172\text{ g}$ und die gleiche Menge Lösung lieferte $0\cdot4440\text{ g}$ AgCl äquivalent $0\cdot5168\text{ g}$ Salz. Nach Raupenstrauch¹ lösen 100 Teile Wasser bei 20° $1\cdot0371\text{ g}$ Silberacetat.

Der saure Destillationsrückstand wurde einige Tage mit Äther extrahiert, die Ätherlösung sorgfältig mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers über Schwefelsäure blieb eine dicke Flüssigkeit zurück, die sehr stark saure Reaktion zeigte, in der Eis-Kochsalz-Kältemischung erstarrte und bei ungefähr -9° wieder geschmolzen war. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gelöst und die eine Portion der Lösung mit Silberoxyd gekocht. Dabei entwickelte sich Kohlendioxyd, es setzte sich Silberspiegel ab und nach dem Erkalten der filtrierten Lösung fielen nadelförmige Kristalle aus, die wiederum die Zusammensetzung des Silberacetates zeigten.

Der zweite Teil wurde mit Calciumoxyd gekocht, nach drei Stunden das Gemisch mit Kohlendioxyd gesättigt, nochmals gekocht und filtriert. Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen und die Kristalle in drei Fraktionen getrennt. Der Calciumgehalt wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure bestimmt und näherte sich bei allen drei Fraktionen $18\cdot75\%$. Nun wurde die Säure aus der Mittelfraktion freigemacht und verbrannt.

I. $0\cdot1532\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot2297\text{ g CO}_2$ ($0\cdot0626\text{ g C}$) und $0\cdot0615\text{ g H}_2\text{O}$ ($0\cdot0068\text{ g H}$).

II. $0\cdot1604\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot2406\text{ g CO}_2$ ($0\cdot0656\text{ g C}$) und $0\cdot0646\text{ g H}_2\text{O}$ ($0\cdot0072\text{ g H}$).

¹ Monatshefte für Chemie, 6, 587.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_4O_3$
	I	II	
C	40·87	40·90	40·91
H	4·44	4·49	4·55

Die Analyse läßt also Brenztraubensäure vermuten. Dieser Annahme entspricht völlig die Spaltung beim Kochen mit Silberoxyd, wobei sich Kohlendioxyd und Essigsäure bildete. Nach Angaben von Brezina¹ gibt das brenztraubensaure Calcium mit Ferrosulfat eine rote Farbe. Auch dies traf zu, so daß unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften der gefundenen Säure die Identität mit Brenztraubensäure als sicher angenommen werden muß.

Das Auftreten der Brenztraubensäure, Propionsäure und Essigsäure kann sowohl bei der einen als auch bei der anderen Konstitutionsformel leicht erklärt werden. Es gelang bei keiner Oxydation, eine höhere Säure zu finden, nur trat neben den Säuren noch Diäthylketon auf, welches sich ebenfalls bei beiden Formeln bilden kann. Die große Analogie mit dem Phoron macht allerdings die symmetrische Formel wahrscheinlicher.

Ich untersuchte schließlich, welches bei der Reduktion in Betracht kommende Reagens diese Kondensation des Ketons bewirkt haben mag. Alle Versuche, durch Einwirkung von Pottasche in den verschiedensten Konzentrationen das Diäthylketon zu kondensieren, blieben erfolglos. Auch verdünnte Lauge lieferte kein Kondensationsprodukt; erst eine höchst konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd ergab beim dreitägigen Schütteln das oben beschriebene Phoron, das also der Einwirkung des Natriums oder daraus entstehenden Ätznatrons seine Bildung verdankt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf das Pinakon.

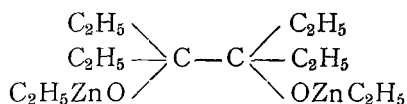
Das von Kohn beobachtete, vom Verhalten des Pinakons ex Aceton abweichende Verhalten des Pinakons ex Diäthylketon gegenüber Schwefelsäure könnte möglicherweise darin

¹ Monatshefte für Chemie, 6, 471.

den Grund haben, daß dem präsumtiven Pinakon gar nicht die Struktur eines substituierten Glykols zukommt. Dieser Frage näherzutreten war um so naheliegender, als Stern¹ beim Pinakon ex Phenyläthylketon keine Hydroxylgruppe mit Sicherheit nachweisen konnte.

Ich ließ auf 1 Mol reines Pinakon, welches bei höherer Zimmertemperatur flüssig ist, sowohl 1 als auch 2 Mol Zinkäthyl in Einschmelzrohren einwirken. Sofort entstand ein dicker Niederschlag und es erstarrte die ganze Masse nach einigem Stehen. Im Rohre war, ohne daß es erhitzt wurde, ein starker Druck, beim Öffnen entwich ein brennbares Gas. Der Rohrinhalt war in Äther ganz löslich. Bei Wasserzusatz fiel Zinkhydroxyd aus und es schied sich ein Öl ab, das im Vakuum von 20 *mm* bei 125° destillierte, beim Abkühlen erstarrte und somit mit dem Ausgangsprodukt identisch war. Bei einem weiteren Versuche wurde das Pinakon in Äther gelöst mit Zinkäthyl in Reaktion gebracht. Der Äther trübte sich nur ein wenig, die Gasentwicklung war die gleiche wie oben. Auch hier wurde nach dem Zersetzen mit Wasser das Pinakon zurückgewonnen. Es kommt demnach dem Pinakon der Alkoholcharakter zu und die Abweichungen müssen erst bei der Einwirkung von der Schwefelsäure gesucht werden.

Der durch Zinkäthyl entstehende Niederschlag dürfte wohl



sein und regeneriert mit Wasser das Pinakon.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon.

Diese Reaktion wurde genau nach den Angaben Kohn's² durchgeführt. Nur mußte zur Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch mindestens 24 Stunden gekocht werden. Je nach Konzentration der Säure konnte die Menge des Kohlen-

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1559.

² Ibid., 26, 111.

wasserstoffes oder des Oxydes vergrößert werden, da konzentrierte Säure eine größere Ausbeute von Kohlenwasserstoff liefert. Auch war es möglich, aus dem Oxyd durch Schwefelsäure 1:4 den Kohlenwasserstoff und umgekehrt zu erhalten. Die Siedepunkte sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten ganz mit den von Kohn angegebenen überein.

Oxydationsprodukte von $C_{10}H_{20}O$.

Um Einsicht in die Konstitution dieses Körpers zu erhalten, wurden die bei der Oxydation auftretenden Spaltungsprodukte studiert.

Die wässrige Emulsion des Oxydes wurde portionenweise mit alkalischer Permanganatlösung versetzt, deren Menge so gewählt war, daß I. bei 30 g des Oxydes auf 1 Mol $C_{10}H_{20}O$ 2 Sauerstoffatome kamen (zirka 40 g $KMnO_4$).

Bei anderen 30 g des Oxydes (II. Operation) wurde solange Chamäleonlösung zugesetzt, als sie bei mäßigem Erwärmen (zirka $40^\circ C$.) noch entfärbt wurde. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde ganz ähnlich durchgeführt wie bei der Oxydation des Phorons, so daß in jedem Falle ein Wasserdampfdestillat der alkalischen Lösung *A*, ein solches der angesäuerten Lösung *B* und ein Ätherextrakt *C* des Rückstandes nach der zweiten Wasserdampfdestillation zu untersuchen war.

I. Oxydation mit 2 O.

Bei der ersten oben genannten Oxydation wurde das gesamte berechnete Chamäleon rasch in der Kälte beim Schütteln entfärbt, ein weiterer Zusatz von Permanganat blieb während mehrerer Stunden unverändert; das Reaktionsgemisch ließ den Geruch des ursprünglichen Körpers deutlich erkennen; auch schied sich nach eintägigem Stehen oben eine Flüssigkeitsschicht ab, deren Volum nur um einige Kubikzentimeter geringer war als das der angewendeten Substanz. Das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl ging ganz mit Wasserdampf über, wurde mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert.

I A. Oxyd $C_9H_{18}O$ (?).

Beim ersten Destillieren begann die Flüssigkeit bei 130° zu sieden; das Thermometer stieg beständig und blieb bei 179 bis 180° kurze Zeit stehen, um dann bis 195° zu steigen. Nach wiederholtem Fraktionieren ging das meiste Öl bei 180° über, außerdem war eine niedere Fraktion in kleiner Menge vorhanden, die keinen konstanten Siedepunkt erzielen ließ, ferner kaum $1g$ eines bei 190° siedenden Körpers. Letzterer darf wohl als unverändertes Ausgangsmaterial angesehen werden; auf das niedrigst siedende Produkt komme ich bei der zweiten Oxydation zu sprechen, daher teile ich hier nur die Analyse der Fraktion vom Siedepunkte 180° mit.

I. $0\cdot1488g$ Substanz lieferten $0\cdot4147g$ CO_2 ($0\cdot1131g$ C) und $0\cdot1701g$ H_2O ($0\cdot0189g$ H).

II. $0\cdot1610g$ Substanz lieferten $0\cdot4488g$ CO_2 ($0\cdot1224g$ C) und $0\cdot1836g$ H_2O ($0\cdot0204g$ H).

100 Teile enthalten:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{18}O$
C	76·01	76·02	76·06
H	12·70	12·67	12·68

Bei der Molekularbestimmung nach Bleier-Kohn, Anilin als Heizflüssigkeit, erzeugten $0\cdot012g$ Substanz die Druck-erhöhung $90\cdot8$, woraus das Molekulargewicht 140 folgt. Berechnet für $C_9H_{18}O$: $M = 142$. Der Körper addiert kein Brom, reagiert nicht mit Hydroxylamin, Wasser, Zinkäthyl oder Natrium, zeigt also die gleiche Passivität wie der zur Oxydation verwendete. Wenn das hier beschriebene Produkt nicht ein konstant siedendes Gemenge ist, dessen größeren Teil der ursprüngliche Körper bildet, ist man zur Annahme berechtigt, daß dieser bei der Oxydation eine Methylgruppe verloren, die übrige Konstitution aber beibehalten hat.

Säuren $C_9H_{18}O_3$ und $C_6H_{12}O_3$.

Nun wurde diese Flüssigkeit $C_9H_{18}O$ neuerlich mit Perman-
ganat, aber unter Erwärmen oxydiert. Die gewählte Menge entsprach wiederum 2 O pro Mol $C_9H_{18}O$. Ein neutrales Produkt

wurde nicht beobachtet, ebenso keine fixe Säure. Das saure Wasserdampfdestillat wurde, da es beim Erwärmen mit Ag_2O ungemein starken Silberspiegel gab, mit Bariumhydroxyd gekocht, der Überschuß davon durch Kohlendioxyd entfernt und die gebildeten Salze in der Kälte in sechs Fraktionen getrennt. Die Kristalle der ersten bildeten Nadeln, die übrigen in Büscheln gestellte Prismen.

Die Analyse der Nadeln lieferte folgende Werte:

- I. 0·1962 g Substanz lieferten 0·3205 g CO_2 (0·0874 g C) und 0·1251 g H_2O (0·0139 g H).
 II. 0·1874 g Substanz lieferten 0·3065 g CO_2 (0·0836 g C) und 0·1179 g H_2O (0·0131 g H).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{ba}^2$
	I	II	
C	44·55	44·60	44·68
H	7·09	6·99	7·03

Das Barium wurde außer als Rückstand im Schiffchen noch durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen bestimmt.

0·1656 g Substanz gaben 0·0802 g BaSO_4 (0·0472 g Ba).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{ba}^2$
Ba	28·50	28·46

Da S. Kohn¹ das Silbersalz einer in ähnlicher Weise erhaltenen Säure $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3$ beschrieben hat, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es dieselbe Säure ist, für deren Zusammensetzung er $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ und ich $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ gefunden habe.

Die anderen Kristallfraktionen zeigten untereinander gleiche Zusammensetzung. Am reinsten war die fünfte Fraktion, deren Analysenresultate ich hier mitteile:

- I. 0·1920 g Substanz gaben 0·2534 g CO_2 (0·0691 g C) und 0·0950 g H_2O (0·0105 g H).
 II. 0·1728 g Substanz gaben 0·2281 g CO_2 (0·0622 g C) und 0·0837 g H_2O (0·0093 g H).
 III. 0·1676 g Substanz gaben 0·0982 g BaSO_4 (0·0579 g Ba).

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 111.

² ba = $\frac{1}{2}$ Ba.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ba$
	I	II	
C	35·99	36·00	36·06
H	5·47	5·38	5·51
Ba.....	34·55	—	34·40

Der Analyse zufolge liegt eine Oxycaprone Säure vor. Um die Stellung des Hydroxyls und eventuelle Verzweigung zu erkennen, wurde die Säure aus dem Salze frei gemacht und unter schwachem Erwärmen mit dem Chromsäuregemische oxydiert (1 Sauerstoff auf 1 Mol Säure); dabei entwickelte sich Kohlendioxyd. Sobald die Chromsäure aufgebraucht war, wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert und mit Äther extrahiert, nach dessen Verdampfen bei 104° eine Flüssigkeit überging. Der charakteristische Geruch, der Siedepunkt, sowie eine Analyse bewiesen die Anwesenheit von Diäthylketon. Aus dem angesäuerten Oxydationsgemisch wurde ein Säuregemisch herausdestilliert, das sich nur aus Essigsäure und Propionsäure zusammensetzte. Die Spaltung in Kohlendioxyd und Diäthylketon beweist unzweideutig, daß der in Frage stehenden Säure die Struktur der α -Oxydiäthylelessigsäure zukommt.

Aus dem oben auf p. 749, I erhaltenen Wasserdampfdestillate *B* des sauren Oxydationsgemisches konnte nur eine geringe Menge Silberacetates erhalten werden.

Der ätherische Extrakt des Destillationsrückstandes I, *C* wurde mit Silberoxyd geschüttelt und im Vakuum eingedampft. Es schieden sich sehr schön ausgebildete prismatische Kristalle ab, die folgende Zusammensetzung hatten:

0·1964 *g* Substanz gaben 0·2754 *g* CO₂ (0·0751 *g* C), 0·1134 *g* H₂O (0·0126 *g* H) und 0·0678 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{19}O_4Ag$
C	38·24		38·60
H	6·42		6·11
Ag.....	34·52		34·70

Auch die Menge dieser Kristalle war zu einer weiteren Untersuchung zu gering.

II. Oxydation des Oxydes mit Chamäleon bis zur bleibenden Färbung in der Wärme.

Die Reaktion verlief in zwei Phasen. Zunächst wurde das Permanganat rasch in der Kälte entfärbt, bis die bei der ersten Oxydation angewendete Menge Kaliumpermanganat verbraucht worden war. Dann mußte das Gemisch angewärmt werden, worauf noch einmal so viel der Oxydationslösung verbraucht wurde.

II A. Asymmetrisches Diäthylaceton.

Das neutrale Wasserdampfdestillat *A* lieferte diesmal eine nur geringe Menge einer dem Aceton ähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei 137 bis 139° destillierte.

0·1646 *g* Substanz gaben 0·4440 *g* CO₂ (0·1211 *g* C) und 0·1809 *g* H₂O (0·0201 *g* H).

0·1582 *g* Substanz gaben 0·4264 *g* CO₂ (0·1163 *g* C) und 0·1746 *g* H₂O (0·0194 *g* H).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₁₄ O
	I	II	
C	73·58	73·51	73·69
H	12·21	12·27	12·28

Die Flüssigkeit reduzierte Silberlösung nicht, gab aber starke Jodoformreaktion, daher man an asymmetrisches Diäthylaceton denken könnte, mit dem es auch den Siedepunkt gemein hat.

Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren *B* wurden trotz starker Silberabscheidung in die für die Analyse so gut brauchbaren Silbersalze übergeführt und diese zunächst in fünf Fraktionen getrennt und jede dieser in zwei Unterfraktionen geteilt. Zuerst schied sich ein Salz in prächtigen, feinen, mehrere Zentimeter langen Nadeln (α) aus, die Mittelfraktionen bestanden aus viel dickeren, säulenähnlichen Nadeln β und die Endfraktionen bildeten etwa 8 *mm* lange Prismen γ . Zur Analyse wurden nur schön ausgebildete, ausgesuchte Kristalle verwendet.

Diäthylacetylessigsäure und Diäthylelessigsäure.

Die erstausgefallenen Nadeln α hatten folgende Zusammensetzung:

0·1856 g Substanz gaben 0·2460 g CO₂ (0·0671 g C), 0·0812 g H₂O (0·0090 g H) und 0·0755 g Ag.

0·1904 g Substanz gaben 0·2526 g CO₂ (0·0689 g C), 0·0849 g H₂O (0·0094 g H) und 0·0776 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₈H₁₃O₃Ag</u>
	I	II	
C	36·15	36·19	36·24
H	4·85	4·95	4·91
Ag	40·70	40·76	40·73

Um die Säure ja sicher rein zu haben, wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst, mit mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzt und wiederum mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat roch auffallend nach Essigsäure und gab nach Überführung in Silbersalz neben den erwarteten langen Nadeln noch kürzere dickere. Es mußten die gebildeten Salze wiederum durch sehr mühsame fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Die erste Fraktion war das eben analysierte Salz. Die Mittelfraktion gab folgende Analysenwerte:

0·1964 g Substanz gaben 0·2323 g CO₂ (0·0634 g C), 0·0875 g H₂O (0·0097 g H) und 0·0949 g Ag.

0·1898 g Substanz gaben 0·2248 g CO₂ (0·0613 g C), 0·0832 g H₂O (0·0092 g H) und 0·0918 g Ag.

In 100 Teilen:

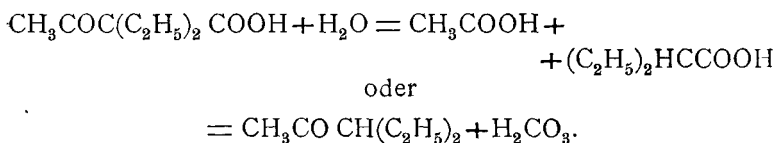
	Gefunden		Berechnet für <u>C₆H₁₁O₂Ag</u>
	I	II	
C	32·28	32·30	32·31
H	4·90	4·86	4·93
Ag	48·32	48·37	48·42

Da Kohn eine Capronsäure als Diäthylelessigsäure identifizierte und ich oben die Oxydiäthylelessigsäure nachgewiesen

habe, ist es wahrscheinlich, daß auch hier Diäthylelessigsäure vorliegt. Diese wurde durch Bestimmung der Löslichkeit des Silbersalzes bestätigt. Unter den oben p. 745 beschriebenen Bedingungen lösten sich in 50 cm^3 Wasser 0·2389 g Salz, während Keppich¹ für 100 Teile Wasser von 20° 0·4776 Teile gelöstes Salz findet.

Die Essigsäure, die sich bei der Destillation bereits durch den Geruch erkennen ließ, konnte durch die Silberbestimmung in den Kristallen der letzten Fraktion nachgewiesen werden.

Die obige Säure $C_8H_{14}O_3$ spaltete sich also wohl unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Essigsäure und Diäthylelessigsäure; auf Grund dieser Spaltung könnte man ihr die Konstitution der Diäthylacetylessigsäure beilegen. Es ist leicht einzusehen, daß diese Säure bei der Ketonspaltung das oben beschriebene *as*-Diäthylaceton liefert:



Außer dieser Spaltung gibt das Bariumsalz unserer Säure mit Ferrichlorid eine braune Trübung, was ebenfalls als Reaktion auf Diäthylacetylessigsäure² angegeben wird. Auffallend ist nur der Umstand, daß eine Ketonsäure durch verdünnte Säuren eine Säurespaltung erleidet.

Die p. 753 als Mittelfraktion erhaltenen dicken Nadeln β erwiesen sich bei der Analyse ebenfalls als diäthylelessigsaures Ag, was auch ihre Löslichkeit in Wasser bestätigt.

Die letztausgefallenen Kristalle (γ) hatten die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

Säure $C_{10}H_{20}O_4$.

Im ätherischen Extrakte C des sauren Destillationsrückstandes war eine dicke, stark saure Flüssigkeit gefunden

¹ Monatshefte für Chemie, 9, 599 (1888).

² Beilstein, III. A., I, p. 609.

worden, welche nach mehrtägigem Stehen im Vakuum zu kristallisieren begann. Der Versuch, die Säure in Form des Bariumsalses zu gewinnen, scheiterte, da dieses Salz eine gelbliche, gummiartige Masse bildet. Ich stellte daher das Silber-salz dar, welches in der Wärme allerdings sofort Silber abschied, in der Kälte aber in Form schöner, etwa 3 *mm* langer Prismen kristallisierte.

0·2021 *g* Substanz gaben 0·2844 *g* CO₂ (0·0776 *g* C), 0·1175 *g* H₂O (0·0131 *g* H) und 0·0696 *g* Ag.

0·1996 *g* Substanz gaben 0·2812 *g* CO₂ (0·0767 *g* C), 0·1143 *g* H₂O (0·0127 *g* H) und 0·0689 *g* Ag.

In 100 Teilen:

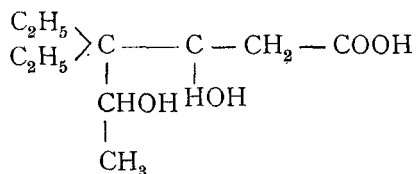
	Gefunden		Berechnet für <u>C₁₀H₁₉O₄Ag</u>
	I	II	
C	38·39	38·42	38·60
H	6·48	6·36	6·11
Ag	34·44	34·52	34·70

Es lag somit der Analyse nach eine Dioxysäure C₁₀ vor und ich versuchte, durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ihre Konstitution zu erkennen. Den Versuch führte ich so aus wie oben beim Konstitutionsnachweise der Oxycaprönsäure, nur wandte ich etwa 3 Sauerstoffatome auf 1 Mol Säure an. Nach der Reaktion wurde zunächst das neutralisierte Reaktionsgemisch extrahiert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren eine helle Flüssigkeit, die bei 104° destillierte und sich als Diäthylketon erwies.

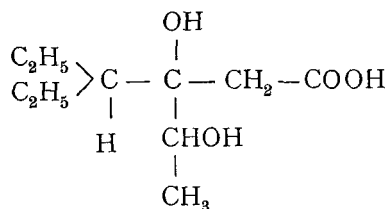
Darauf wurde die oxydierte Lösung mit H₂SO₄ angesäuert und nochmals sehr lange extrahiert. Der getrocknete Äther hinterließ eine nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, aus welcher sich einige Blättchen abgeschieden hatten. Diese wurden, soweit es möglich war, ausgeklaubt mit wenig Äther nachgewaschen und zeigten den ungenauen Schmelzpunkt von zirka 130°. Die übrige Flüssigkeit wurde destilliert, ging zum großen Teile bei 118° über und entwickelte gegen Ende der Destillation Kohlendioxyd. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt sehr nahe dem der Malonsäure; auch spricht der Umstand, daß bei der Destillation des Gemisches der beiden Säuren

Kohlendioxyd entwich, dabei aber nur Essigsäure destillierte, für die Anwesenheit von Malonsäure.

Die gleichen Spaltungsprodukte (Diäthylketon, Essigsäure und Kohlendioxyd) traten auch beim Erhitzen der Säure $C_{10}H_{20}O_4$ bei gewöhnlichem Drucke auf. Auf Grund dieser Spaltungen könnte man der Säure vielleicht die Formel



zuschreiben oder



Bei der letzten Formel wäre freilich auch Oxalsäure neben Brenztraubensäure oder α -Milchsäure zu erwarten.

Reduktion des Oxydes $C_{10}H_{20}O$.

Für die Beurteilung der Konstitution unseres Oxydes könnte die Kenntnis eines oder mehrerer Reduktionsprodukte von großer Wichtigkeit sein.

Es wurden daher 15 g $C_{10}H_{20}O$ in etwa $\frac{3}{4}$ l absolutem Äthylalkohol gelöst und in die lebhaft siedende Flüssigkeit das Zehnfache jener Natriummenge eingetragen, die für die Entwicklung von je 2 Atomen H pro Mol Oxyd nötig gewesen wäre. Wenn die Gasentwicklung erlahmte, wurde Alkohol zugesetzt.

Nach beendeter Reaktion wurde das gebildete Äthylat mit Wasser zersetzt, das Natriumhydroxyd ins Carbonat übergeführt und das Wasser-Alkoholgemisch destilliert. Da es am Geruche zu merken war, daß zumindestens ein Teil des

Reduktionsproduktes mit Alkoholdämpfen übergegangen war, wurde dieses Destillat so wie der ätherische Auszug des wässerigen Destillationsrückstandes ausfraktioniert. Beide Lösungen lieferten eine Flüssigkeit, die bei 205° destillierte, eigentümlich harzigen Geruch besaß und starke Jodoformreaktion zeigte. Die Ausbeute betrug nur 2 bis 3 g.

0·1686 g Substanz lieferten 0·4689 g CO₂ entsprechend 0·1279 g C und 0·2106 g H₂O entsprechend 0·0234 g H.

0·1756 g Substanz lieferten 0·4888 g CO₂ entsprechend 0·1333 g C und 0·2214 g H₂O entsprechend 0·0246 g H.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₀ H ₂₂ O
C	75·86	75·91	75·95
H	13·89	14·01	13·93

Brom addierte die Flüssigkeit nicht.

Die Molekülgröße bestimmte ich im Vakuum nach Bleier-Kohn und fand bei 0·014 g Substanz die Druckerhöhung 92·7 mm. Daraus folgt unter Benützung der Apparatkonstante 1060 für das Molekulargewicht 160. Berechnet für C₁₀H₂₂O: $M = 158$.

Die Menge dieses Alkohols war aber viel zu gering, als daß ich die Untersuchung seiner Oxydationsprodukte hätte durchführen können.

Bevor ich unter Benützung der hier mitgeteilten Ergebnisse versuche, irgend etwas über die Konstitution des Oxydes zu sagen, will ich die experimentellen Befunde bei der Oxydation und Reduktion des das Oxyd begleitenden Kohlenwasserstoffes mitteilen.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C₁₀H₁₈ mit Chamäleon.

Die allgemeine Versuchsanordnung war hier die gleiche wie bei der Untersuchung des Oxydes. Es wurde das alkalische Permanganat bis zur bleibenden Färbung in der Wärme (50°) zugesetzt.

Ein neutrales Spaltungsprodukt wurde nicht beobachtet, wohl aber fand sich eine fixe Säure vor, deren Silbersalz die gleiche Kristallform zeigte wie das oben beschriebene $C_{10}H_{19}O_4Ag$, mit dem es auch gleiche Zusammensetzung zeigte. Die freie Säure zerfiel bei der Oxydation und Destillation in die gleichen Spaltungsprodukte wie oben, so daß an der Identität dieser beiden Säuren nicht gezweifelt werden kann.

Unter den flüchtigen Säuren fand ich nach sehr mühevoller Fraktionierung der Bariumsalze die oben erwähnte Oxydiäthylelessigsäure, Essigsäure und Propionsäure.

Reduktion des Kohlenwasserstoffes.

Unter ganz gleichen Bedingungen wie das Oxyd wurde auch der Kohlenwasserstoff reduziert. Dabei erhielt ich ebenfalls in sehr schlechter Ausbeute eine terpenartig riechende Flüssigkeit, die zuerst zwischen 190 bis 200° überging, dann den Siedepunkt 198° zeigte. Bei der Analyse gaben:

0·1726 g Substanz 0·5419 g CO_2 entsprechend 0·1478 g C und 0·2205 g H_2O
entsprechend 0·0245 g H.

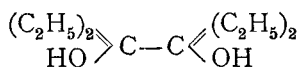
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}$
C	85·61	85·71
H	14·20	14·28

Bei der im Vakuum ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung gaben 0·012 g Substanz die Druckerhöhung 88·3 mm, woraus das Molekulargewicht $M = 144$ folgt. Berechnet für $C_{10}H_{20}$: $M = 140$.

Brom addierte der Körper nicht.

Faßt man die vorstehend mitgeteilten Resultate zusammen, so kann als sicher festgestellt betrachtet werden, daß das aus Diäthylketon dargestellte präsumtive Pinakon Hydroxyl enthält und also ein wirkliches Pinakon



ist.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf dieses Pinakon werden, wie schon S. Kohn gefunden hat, zwei Produkte, ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und ein Körper $C_{10}H_{20}O$ von der Zusammensetzung des zu erwartenden Pinakolins erhalten. S. Kohn hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß $C_{10}H_{20}O$ kein Keton (Pinakolin), sondern ein Oxyd, aber kein 1, 2-Oxyd ist. Die vorstehend beschriebenen Versuche haben dargetan, daß $C_{10}H_{18}$ leicht in $C_{10}H_{20}O$ und letzteres leicht in ersteres durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure übergeführt werden kann. Die beiden Körper dürften daher eine sehr ähnliche Konstitution besitzen und dieser Schluß wird vollends bestätigt durch die Beobachtung, daß beide bei der Oxydation und Reduktion teils dieselben, teils ganz analoge Resultate liefern.

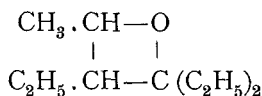
Durch Oxydation von $C_{10}H_{20}O$ mit alkalischer Permanganatlösung hat S. Kohn Diäthyllessigsäure $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot COOH$ und eine Säure $C_9H_{16}O_3$ erhalten.

Indem ich mit größeren Mengen gearbeitet habe, ist es mir gelungen, eine größere Zahl von Oxydationsprodukten zu gewinnen, unter denen sich auch Diäthyllessigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_3$ (möglicherweise dieselbe Säure, der Kohn die Formel $C_9H_{16}O_3$ beigelegt hat) befunden haben. Außerdem wurden aber noch drei neutrale Produkte $C_9H_{18}O$, $C_7H_{14}O$ und $C_5H_{10}O$, d. i. Diäthylketon, ferner α -Oxydiäthyllessigsäure $(C_2H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot COOH$, eine Säure $C_8H_{14}O_3$ (vielleicht Diäthylacetessigsäure), eine fixe Säure $C_{10}H_{20}O_4$, Essigsäure, Propionsäure, endlich Kohlensäure beobachtet.

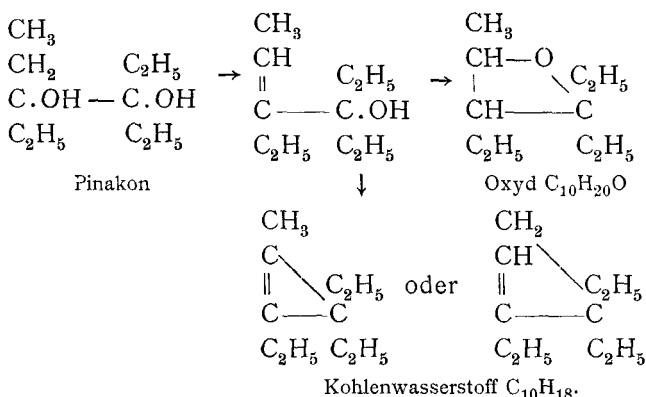
Die Reduktion führte zu $C_{10}H_{22}O$.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ lieferte die Oxydationsprodukte α -Oxydiäthyllessigsäure $C_6H_{12}O_3$, die fixe Säure $C_{10}H_{20}O_4$, Essigsäure und Propionsäure, als Reduktionsprodukt den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Daß $C_{10}H_{18}$ nur 2 Br, das Reduktionsprodukt $C_{10}H_{20}$ gar kein Brom addiert, erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß in dem Molekül ringförmig vereinigte Atome enthalten sind und bei der Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Oxyd $C_{10}H_{20}O$ wird auch für letzteres eine derartige Konstitution wahrscheinlich.

Lieben¹ hat bereits früher für das Oxyd $C_{10}H_{20}O$ vermutungsweise die Formel



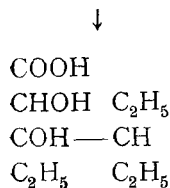
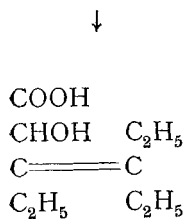
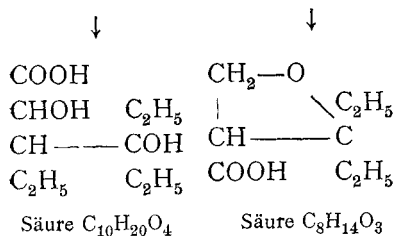
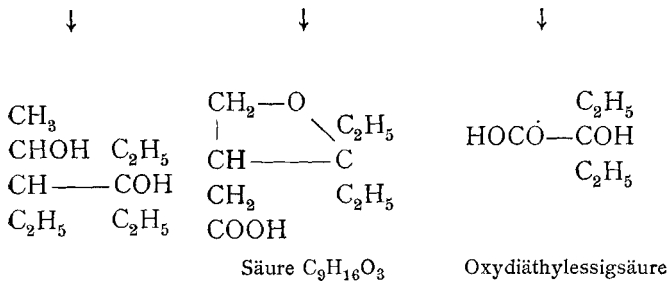
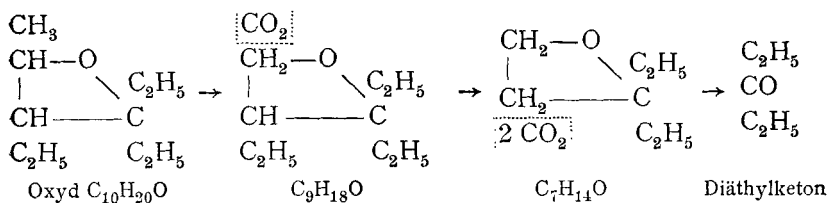
aufgestellt, welche seine Entstehung aus dem Pinakon des Diäthylketons leicht verständlich macht und sein chemisches Verhalten als das eines sehr widerstandsfähigen Oxydes gut ausdrückt. Ein so konstituiertes Oxyd würde bei Reduktion unter Sprengung des Ringes einen Alkohol $C_{10}H_{22}O$ und könnte durch Oxydation, indem eine der vier CH_3 -Gruppen (wovon drei in den 3 C_2H_5 enthalten sind) unter Rücklassung von H als CO_2 abgesprengt wird, unter Erhaltung des Ringes ein schwer angreifbares Oxyd $C_9H_{18}O$ geben. Aus letzterem könnte durch weitere Oxydation leicht sowohl $C_9H_{18}O_3$ als $C_9H_{16}O_3$ entstehen und auch die Bildung einer Säure $C_8H_{14}O_3$, die Bildung von α -Oxydiäthyllessigsäure, von Diäthylketon etc. würde sich leicht erklären lassen. Folgende Formeln mögen zur Erläuterung dienen:



Man begreift darnach auch, wie das Oxyd $C_{10}H_{20}O$ in Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ übergehen kann und umgekehrt.

Die Bildung der Oxydationsprodukte kann etwa in folgender Weise gedeutet werden:

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 38.

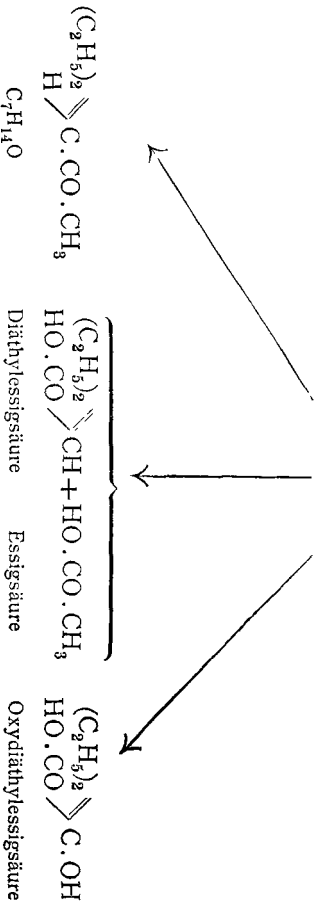
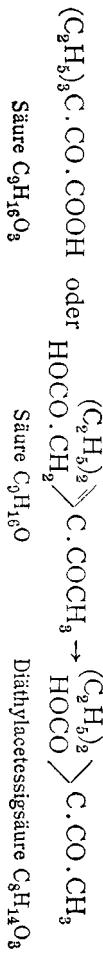
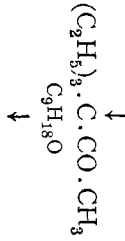
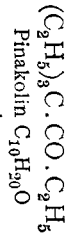
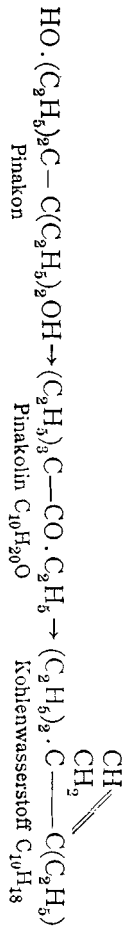


\downarrow
 Diäthyllessigsäure,
 Essigsäure, Oxalsäure

Vorstehende Zusammenstellung soll nur eine Andeutung über den Verlauf der Oxydation geben, ohne die verschiedenen Möglichkeiten, die sich dafür darbieten, zu erschöpfen. Man sieht daraus, daß die Auffassung des durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Pinakon $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C} - \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{OH}$ erhaltenen Produktes $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ als zyklisches Oxyd (statt als ketonartiges Pinakolin) mit seinen Eigenschaften übereinstimmt und auch mit dem Oxydationsverlauf nicht in Widerspruch steht. Doch soll anerkannt werden, daß, wenn man nur den Oxydationsvorgang ins Auge faßt und davon absieht, daß $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ weder mit Zinkäthyl reagiert, noch ein Oxim liefert, daher eher als Oxyd wie als Keton aufzufassen ist, daß die meisten Oxydationsprodukte sich auch aus der Pinakolinformel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, teilweise sogar sehr glatt, ableiten lassen und daß ferner die Überführbarkeit von $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ in $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ und umgekehrt mit der Auffassung von $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ als Pinakolin vereinbar ist. (Siehe p. 764.)

Die Bildung einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ durch Oxydation von $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, wenn es als Pinakolin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ aufgefaßt wird, ist allerdings schwer verständlich.

Durch die mitgeteilten experimentellen Resultate ist die Konstitution der zwei Produkte $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, die durch Säurewirkung aus dem Pinakon $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (ex Diäthylketon) hervorgehen, noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch spricht die größere Wahrscheinlichkeit dafür, daß $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ kein ketonartiges Pinakolin, sondern ein zyklisches Oxyd ist. Dies sowie die bei dem Studium der Pinakone ex Dipropyl- und Äthylpropylketon gemachten Beobachtungen bestätigen Lieben's Vermutung, daß ketonartige Pinakoline überhaupt nur aus solchen Pinakonen entstehen, die mindestens ein Methyl gebunden an **C.OH** enthalten. Die Reaktion verläuft dann, indem **OH** mit dem an das Nachbar-C gebundenen Methyl Platz wechselt, genau in der Weise wie bei den 1,2-Glykolen, aus denen durch Einwirkung von Säuren Aldehyde oder Ketone hervorgehen, indem **OH** mit dem an das Nachbar-C gebundenen **H** Platz wechselt. Bei denjenigen Pinakonen hingegen, in denen **C.OH** nicht an Methyl, sondern an höhere Alkyle gebunden ist, scheint ein solcher Austausch von Alkyl gegen **OH** nicht



möglich zu sein. An Stelle eines ketonartigen Pinakolins entsteht dann ein damit isomeres zyklisches Oxyd neben einem Kohlenwasserstoff.

Schließlich spreche ich Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütige Unterstützung derselben meinen wärmsten Dank aus.
