

Studien zur Pinakolinumlagerung

(I. Mitteilung)

von

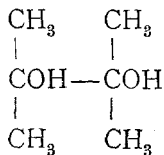
Dr. J. Lindner.

Aus dem chemischen Institut der Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1911.)

Die eigenartige Umwandlung von Pinakon in Pinakolin unter der Wirkung verdünnter Säuren war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, trotzdem ist es aber noch nicht gelungen, den Verlauf dieser Reaktion in befriedigender Weise zu erklären. Herr Prof. Pomeranz hatte die Güte, mich auf diese interessante Frage aufmerksam zu machen, und auf seine Veranlassung versuchte ich, auf experimentellem Wege den Beweis zu erbringen, daß die »Pinakolinumlagerung« durch intermediäre Bildung eines Trimethylenringes zustande komme.

Man nimmt heute wohl allgemein für das gewöhnliche Pinakon die symmetrische Formel



und für das daraus entstehende Pinakolin die unsymmetrische Formel $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ an, wonach die Pinakolinbildung mit einer Umlagerung des Kohlenstoffskeletts verbunden ist. Zu dieser Auffassung zwingen die Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen über die Konstitution der beiden Verbindungen.

Friedel und Silva¹ schrieben dem Pinakolin seiner Bildung aus Pinakon zufolge die symmetrische Formel des Tetramethyläthylenoxydes $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ zu. Butlerow² stellte

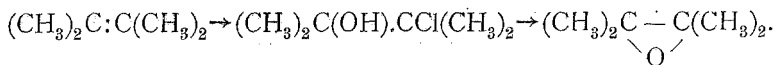
das Pinakolin als erster synthetisch aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl dar. Er identifizierte es dadurch als Tertiärbutylmethylketon und zog nun in Erwägung, ob dem Pinakon nicht die Formel des zweiwertigen Alkohols $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$ zukomme.

Dies wurde unter anderen durch Pawlow³ widerlegt, der aus Tetramethyläthylen durch Einführung von zwei Hydroxylgruppen Pinakon erhielt, entsprechend der symmetrischen Strukturformel. Desgleichen stellte Zelinsky⁴ das Pinakon durch Behandeln von Diacetyl mit Magnesiummethyljodid her



und zeigte, daß es bei der Oxydation Aceton liefert, aber keine Trimethylelessigsäure. Dagegen wurde bei der Oxydation von Pinakolin von Butlerow⁵ Trimethylelessigsäure, von Glücksmann⁶ Trimethylbrenztraubensäure erhalten.

Eltokow⁷ stellte endlich aus Tetramethyläthylen im Wege des Pinakonmonochlorhydrins das Tetramethyläthylenoxyd her:



Dieser Körper war mit Pinakolin nicht identisch; er ging unter direkter Wasseranlagerung in Pinakon über, womit die Ansicht Friedel's und Silva's über die Konstitution des Pinakolins als endgültig widerlegt erscheinen mochte. Gleichwohl machte

¹ U. a. Bull. d. l. s. ch. (N. s.), 19, 193 (1873).

² Lieb. Ann., 174, 125 (1874).

³ Lieb. Ann., 196, 126 (1879).

⁴ Berl. Ber., 35, 2138 (1902).

⁵ L. c.

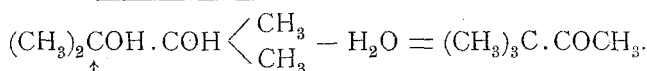
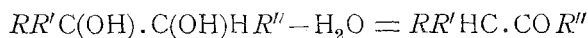
⁶ Monatshefte für Chemie, 10, 770 (1889); ferner Pomeranz, Monatshefte für Chemie, 18, 575 (1897), und Schindler, Monatshefte für Chemie, 13, 647 (1892).

⁷ Berl. Ber., 16, 399 (1883).

Delacre¹ noch einen Versuch, die Äthylenoxydformel für das Pinakolin aufrecht zu erhalten, und kam schließlich zur Ansicht, daß man dem Verhalten des Pinakolins nur durch die Annahme von Tautomerie Rechnung tragen könne; es sollte ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ vorhanden sein, nur dadurch lasse

sich die Rückumwandlung von Pinakolin- in Pinakonderivate erklären. Unter den Reaktionsprodukten von Pinakolin und Phosphorpentachlorid trete Tetramethyläthylenchlorid auf, Pinakolinalkohol gibt bei der Wasserabspaltung Tetramethyläthylen,² bei der Oxydation des Pinakolins erhalte man nur 50 bis 60% der berechneten Menge Trimethyllessigsäure, daneben aber Aceton. Ferner erhielt Couturier³ bei der Einwirkung von wasserfreiem Ätzkali auf das Bromid des Pinakolinalkohols ebenfalls Tetramethyläthylen. Das vermeintliche Tetramethyläthylenoxyd Eltekow's sollte nach Delacre die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ haben. Dieser Erklärungsversuch Delacre's muß aber schon an dem einzigen Umstande scheitern, daß die Verbindung Elektow's — im Gegensatz zu Pinakolin — unter heftiger Reaktion Wasser addiert, was entschieden für die Oxydformel spricht.

Bei der Pinakolinbildung muß also eine Methylgruppe von dem einen tertiären Kohlenstoffatom zum anderen verschoben worden, eine Erscheinung, die nach Lieben⁴ mit dem Übergang von 1·2 Glykolen in Aldehyde oder Ketone anstatt in die entsprechenden Vinylalkoholderivate in Parallele zu stellen ist.



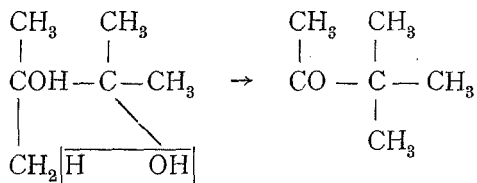
¹ Compt. r., 122, 1202 (1896), und 133, 738 (1901).

² Delacre, Compt. r., 123, 245 (1896), desgleichen Zelinsky und Zelikow, Berl. Ber., 34, 3249 (1901).

³ Ann. d. ch. et ph. (6), 26, 433 (1892).

⁴ Monatshefte für Chemie, 23, 64 (1902).

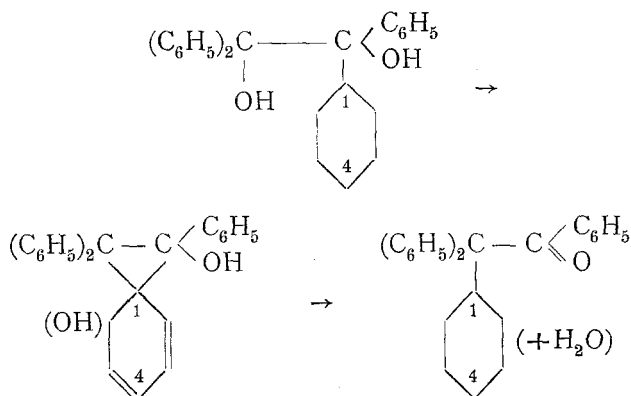
Erlenmeyer¹ stellte zur Erklärung dieser auffälligen Umlagerung die Hypothese auf, daß zuerst durch Wasser- austritt eine Bindung zwischen einem tertiären Kohlenstoffatom und einem β -Kohlenstoffatom zustande komme; der so entstandene Trimethylenring öffne sich dann beim zweiten tertiären Kohlenstoffatom.



Diese Hypothese fand auch Anwendung zur Erklärung der analogen Umlagerung von Benzpinakon in Benzpinakolin. Es war hier anzunehmen, daß sich eine Phenylgruppe infolge der Wasserabspaltung mit dem Ortho- (eventuell Meta- oder Para-) Kohlenstoffatom an das entferntere Glykolkohlenstoffatom anlagere. Wäre dies der Fall, so müßte in der umgelagerten Phenylgruppe ein Substituent, der sich ursprünglich z. B. in der Parastellung befand, in der Ortho- oder Meta- stellung zum quaternären Kohlenstoff sein. Von dieser Anschauung ausgehend versuchte Montagne² die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Hypothese zu erproben. Er wandelte 4, 4', 4'', 4'''-Tetrachlorbenzpinakon in das Pinakolin um und fand, daß bei der Umlagerung alle vier Chloratome in der Parastellung verblieben, die umgelagerte Phenylgruppe war also mit demselben Kohlenstoffatom des Benzolringes an den Pinakolin- und den Pinakonrest gebunden. Montagne erblickt in diesem Ergebnis eine Widerlegung der Erlenmeyer'schen Hypothese und zweifellos bildet es für diese eine Schwierigkeit. Es ließe sich jedoch noch in Erwägung ziehen, ob die Reaktion nicht nach dem folgenden Schema vor sich geht, das mit dem Ergebnisse Montagne's in Übereinstimmung stünde.

¹ Berl. Ber., 14, 322 (1881).

² Rec. trav. ch. d. P. B., 21, 6, und 21, 30 (1902); 24, 105 (1905). — Zentralbl. 1902, I, 1012 und 1014; 1905, I, 1324.



Die Erlenmeyer'sche Hypothese stößt aber noch auf andere Schwierigkeiten, wie besonders Lieben¹ betont. Lieben veranlaßte die Untersuchung der Pinakolinbildung an verschiedenen Pinakonen, deren Methylgruppe ganz oder zum Teil durch andere Alkyle ersetzt waren. Aus diesen Arbeiten² geht hervor, daß bei rein aliphatischen Pinakonen stets eine Methylgruppe und nie ein anderes Alkyl verschoben wird, bei Abwesenheit von Methylgruppen erfolgt überhaupt keine Umlagerung. Erlenmeyer's Hypothese vermag keine Erklärung dafür zu geben, weshalb höhere Alkyle als Methyl zur Umlagerung nicht befähigt sind.

In auffälligem Gegensatz zum Verhalten der Alkyle steht die Beweglichkeit der aromatischen Reste. Während Glykole $RR'\text{COH} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H}'(\text{CH}_3)$ bei Wasserabspaltung nach der bekannten Erlenmeyer'schen Regel³ Ketone ergeben, wobei man nach Analogie mit der Pinakolinbildung eine Verschiebung von H' annehmen muß, erhält man nach Tiffeneau⁴ aus Glykolen $RR'\text{COH} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{H}'\text{Ar}$ ($\text{Ar} =$ aromatisches Radikal) einen Aldehyd $RR'\text{ArC} \cdot \text{COH}'$. Es hat hier also ein aromatisches

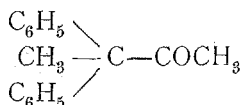
¹ Monatshefte für Chemie 26, 35 (1906), und Zeisel, Festschrift Lieben, p. 67 (1906).

² Monatshefte für Chemie: Herschmann, 14, 233 (1893); Stern, 26, 1559 (1905); Goldberger und Tandler, 26, 1473 (1905); Braun und Kittel, 27, 803 (1906); Samec 28, 739 (1907); Zumpfe, 25, 124; S. Kohn, 26, 111.

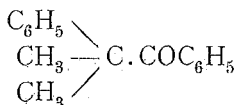
³ Vergl. p. 405 dieser Abhandlung.

⁴ Ann. de ch. et ph. (8), 10, 322 (1907).

Radikal anstatt des Wasserstoffatoms die Stellung gewechselt. Einen ähnlichen Fall bildet der Übergang des Benzils in Benzilsäure und ferner zeigten Thörner und Zincke,¹ daß bei der Umlagerung von Acetophenonpinakon stets das Pinakolin



und nie das ebenfalls zu erwartende

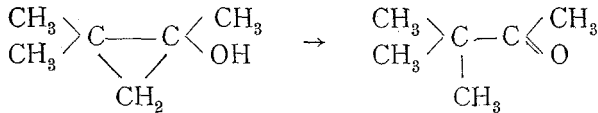


entsteht.

Es ist nach den bisherigen Versuchsergebnissen kaum möglich, eine sicher begründete theoretische Erklärung für die leichte Beweglichkeit der aromatischen Radikale zu geben. Faßt man jedoch die Eigenschaften eines aliphatischen und andererseits die eines aromatischen Radikals ins Auge, so wird es nicht zu gewagt erscheinen, den Grund für die leichtere Beweglichkeit des letzteren gerade in seiner Anlagerungsfähigkeit zu suchen, die durch die verfügbaren zentrisch gebundenen Valenzen des Benzolringes gegeben ist. Diese Auffassung liegt auch dem oben gegebenen Schema für die Umlagerung des Benzpinakons zugrunde; es würde darnach die Pinakolinumlagerung doch durch intermediäre Bildung eines Trimethylenringes zustande kommen, obgleich das von Lieben hervorgehobene abweichende Verhalten höherer aliphatischer Pinakone darin keine Erklärung findet. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß bei Häufung größerer Atomgruppen die Reaktion sterisch gehindert ist.

Die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Hypothese wäre offenbar erwiesen, wenn es gelänge, das angenommene Zwischenprodukt, den Trimethylenring, zu fassen. Die Aufspaltung des Ringes muß sich unter Umwandlung der tertiären Alkoholgruppe in eine Ketogruppe vollziehen

¹ Berl. Ber., 11, 1988 (1878).



und die ersten Versuche, die ich im nachfolgenden beschreibe, zielten darauf ab, die Aufspaltung durch Ausschaltung der Hydroxylgruppe hintanzuhalten. Die Versuchsergebnisse veranlaßten mich, das Verhalten von Pinakon und einigen Derivaten desselben noch in anderer Richtung zu prüfen, worüber ich zum Schlusse berichte. Die Untersuchung wurde durchwegs mit dem gewöhnlichen Tetramethylpinakon $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3)_2$ als Ausgangsmaterial vorgenommen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Methyläther des Pinakons.

Die beiden Methyläther des Pinakons wurden dargestellt, weil der davon abgeleitete Trimethylenring an Stelle des Hydroxyls eine Methoxygruppe enthalten würde, wodurch möglicherweise die Aufspaltung des Ringes verhütet werden konnte. In der Literatur finden sich keine Angaben über Pinakonäther. Die Versuche von Thörner und Zincke,¹ einen Äther zu gewinnen, waren resultatlos. Desgleichen gibt Couturier² an, daß es ihm nicht gelungen sei, einen Pinakonäther zu erhalten, Jodalkyl wirke auf die Natriumverbindung des Pinakons nicht ein. Die nachfolgende Darstellungsmethode³ liefert jedoch die gewünschten Körper in befriedigender Ausbeute.

118 g Pinakon (1 Mol) wurde in kleinen Stücken in einen geräumigen Kolben gebracht, dazu wurden 23 g metallisches Natrium gegeben (in Drahtform) und gut durcheinander geschüttelt. Der Kolben wurde darauf mit einer Steigröhre versehen und mäßig erwärmt. Sobald das Pinakon zu schmelzen beginnt, kann das Ölbad entfernt werden, die Reaktion verläuft

¹ Berl. Ber., 13, 641 (1880).

² L. c., p. 459.

³ Pomeranz hatte so den Äthyläther des Pinakons erhalten. Siedepunkt 158 bis 159° (Privatmitteilung).

unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und liefert einen rein weißen, krustenartigen Körper, das Natriumalkoholat. — Mit Wasser entsteht daraus Pinakonhydrat. — Geringe Verluste ergeben sich dadurch, daß das Alkoholat einzelne Stücke von zusammengeschmolzenem Natriumdraht einschließt und der Reaktion entzieht. Es wurde versucht, durch Erwärmen bis zum Siedepunkt des Pinakons dieses mit dem Natrium in Berührung zu bringen, doch beginnt das Alkoholat beim Erwärmen eine braune Farbe anzunehmen, weshalb davon abgegangen wurde.

Der Kolben wurde nun mit einem langen Rückflußkühler verbunden und hierauf der Inhalt mehrere Tage mit Methyljodid bis zum schwachen Sieden im Ölbad erwärmt. Da Verluste an Methyljodid wegen der leichten Flüchtigkeit unvermeidlich sind, wurde davon eine größere Menge zugesetzt, als dem vorhandenen Natrium entspricht, und zwar wurde es in mehreren Partien stets zugefügt, wenn das Abtropfen von Flüssigkeit aus dem Kühler aufgehört hatte. Von 190 g Methyljodid wurde eine geringe Menge zurückgewonnen, die berechnete Menge betrage 142 g. Selbstverständlich wurde das Reaktionsgemisch von der Herstellung des Alkoholates an vor Feuchtigkeit geschützt. Der Kolbeninhalt bestand zum Schluß aus einem ungelösten Salz (Natriumjodid) und einer Flüssigkeit, die abdestilliert wurde. Es gingen davon im ganzen 136 g über. Diese Flüssigkeit wurde durch zehnmalige fraktionierte Destillation in mehrere Teile zerlegt und es wurden, abgesehen von einer geringen Menge Jodmethyl, folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion <i>a</i>	25·5 g	mit dem Siedepunkt	143 bis	146°.
» <i>b</i>	26·5 g	»	»	146 bis 147·5°.
» <i>c</i>	22 g	»	»	147·5 bis 150·5°.
» <i>d</i>	11 g	»	»	150·5 bis 170°.

In den Fraktionen *a*, *b* und *c* mußte der gesuchte Monomethyläther mit Dimethyläther und Pinakon verunreinigt enthalten sein, die vollständige Trennung durch fraktionierte Destillation war nicht möglich. Es wurde nun in allen drei Fraktionen der Methoxylgehalt nach Zeisel bestimmt; das Ergebnis war:

Fraktion *a*.

Verwendete Substanz	0·1570 g.
AgJ.....	0·3326 g.
Prozentgehalt an —OCH ₃	27·97.

Fraktion *b*.

Verwendete Substanz	0·1679 g.
AgJ.....	0·3407 g.
Prozentgehalt an —OCH ₃	26·79.

Fraktion *c*.

Verwendete Substanz	0·1606 g.
AgJ.....	0·2800 g.
Prozentgehalt an —OCH ₃	23·02.

Berechneter Prozentgehalt:

Für den Monomethyläther C ₇ H ₁₆ O ₂	23·49.
Für den Dimethyläther C ₈ H ₁₈ O ₂	42·46.

b und besonders *a* mußten darnach beträchtliche Mengen von Dimethyläther enthalten. Die Fraktion *a* wurde mit der über 150° destillierenden Fraktion *d* vereinigt und zur Darstellung des Dimethyläthers verwendet. Das Gemisch wurde in der früher angegebenen Weise mit Natrium und Methyljodid behandelt, das Reaktionsprodukt vom Natriumjodid abdestilliert und fraktioniert. Auf diese Art wurden erhalten:

2 g unter	143°.
Fraktion <i>a</i> ₁ 17·5 g zwischen	143 und 144°.
2·3 g über.....	144°.

Die Methoxylbestimmung von *a*₁ ergab:

Verwendete Substanz	0·1387 g.
AgJ	0·4297 g.
Prozentgehalt an —OCH ₃	40·91.
Berechnet für den Dimethyläther C ₈ H ₁₈ O ₂	42·46.

Die Fraktion *a*₁ dürfte also noch etwas Monomethyläther enthalten haben.

Zur sicheren Identifizierung der erhaltenen Verbindungen wurden noch Verbrennungsanalysen von a_1 , b und c ausgeführt.

Fraktion a_1 .

Verwendete Substanz	0·1245 g.
Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0·3007 \text{ g CO}_2 \text{ entsprechend} \dots\dots\dots 65·87\% \text{ C.} \\ 0·1376 \text{ g H}_2\text{O} \text{ entsprechend} \dots\dots\dots 12·39\% \text{ H.} \end{array} \right.$	
Berechnet für den Dimethyläther $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 66·31\% \text{ C.} \\ 12·35\% \text{ H.} \end{array} \right.$

Fraktion b .

Verwendete Substanz	0·1761 g.
Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0·4099 \text{ g CO}_2 \text{ entsprechend} \dots\dots\dots 63·48\% \text{ C.} \\ 0·1889 \text{ g H}_2\text{O} \text{ entsprechend} \dots\dots\dots 11·98\% \text{ H.} \end{array} \right.$	

Fraktion c .

Verwendete Substanz	0·1066 g.
Gefunden $\left\{ \begin{array}{l} 0·2452 \text{ g CO}_2 \text{ entsprechend} \dots\dots\dots 62·74\% \text{ C.} \\ 0·1137 \text{ g H}_2\text{O} \text{ entsprechend} \dots\dots\dots 11·96\% \text{ H.} \end{array} \right.$	
Berechnet für den Monomethyläther $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$..	$\left\{ \begin{array}{l} 63·59\% \text{ C.} \\ 12·21\% \text{ H.} \end{array} \right.$

Die Abweichungen von den berechneten Werten erklären sich aus den Beimengungen, die Fraktion c enthält dem Kohlenstoffgehalte zufolge etwas Pinakon. Auf die vollständige Reinigung der Substanzen wurde verzichtet, da diese für die beabsichtigten Untersuchungen nicht notwendig und wegen der nahen Siedepunkte der beiden Äther nicht leicht durchführbar schien.

Die Methyläther des Pinakons sind farblose Flüssigkeiten mit angenehmem, an Pinakon erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt des Monoäthers liegt bei 148 bis 149°, der des Diäthers bei 144° C.

Verhalten der Pinakonäther gegen Säuren.

Da die Pinakolinbildung nur unter der Wirkung von Säuren stattfindet, mußten die Pinakonäther zur Überführung in das Trimethylenderivat, das als Zwischenstufe zwischen

Pinakon und Pinakolin angenommen wird, mit einer Säure behandelt werden. Um die Möglichkeit einer Verseifung,¹ die bei Gegenwart von Wasser eintreten konnte, auszuschließen, wurde dazu Borsäureanhydrid gewählt. Fraglich schien dabei nur, ob dieser Körper überhaupt pinakolinbildend wirken könne. Es wurde daher ein Vorversuch mit Pinakon gemacht, welcher zeigte, daß Pinakolin mittelst Borsäureanhydrid sogar in ausgezeichneter Ausbeute aus dem Pinakon dargestellt werden kann. Das verwendete Borsäureanhydrid wurde durch Glühen von Borsäure erhalten und in fein zerriebenem Zustand angewendet.

6 g Pinakonmonomethyläther wurden mit 11 g Borsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Rückflußkühler $4\frac{1}{2}$ Stunden im Ölbad auf 140° erwärmt. Schon beim langsamen Steigen der Temperatur auf 120° begann die Flüssigkeit schwach zu sieden und an der Gefäßwand setzte sich ein Beschlag ab, offenbar von Borsäureester herrührend. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte

- 1.7 g Flüssigkeit bei 106 bis 107° , dann
- 0.7 g Flüssigkeit bis 109° ,
- 0.9 g Flüssigkeit bis 120° ,
- 0.8 g Flüssigkeit bis 125° .

Bei Wiederholung der Destillation ging der größte Teil unter 110° über. Siedepunkt und Geruch wiesen auf Pinakolin hin, das sich also trotz der alkylierten Hydroxylgruppe gebildet haben mußte. Ein Teil der ersten Fraktion von 106 bis 107° wurde mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge geschüttelt. Dabei trat nach kurzem Ausscheidung von Oxim ein, das aus Petroläther umkrystallisiert wurde und einen Schmelzpunkt von 72 bis 73° zeigte. Es lag mithin Pinakolinnoxim vor.

Nun wurden 5 g Dimethyläther in derselben Weise mit 10 g Borsäureanhydrid $3\frac{1}{2}$ Stunden auf ungefähr 140° erwärmt,

¹ Pomeranz hat nach einer privaten Mitteilung auf den Äthyläther des Pinakons verdünnte Schwefelsäure einwirken lassen und dabei Pinakolin erhalten, was auf eine Verseifung des Äthers zurückgeführt werden konnte.

abdestilliert und fraktioniert. 0·3 g gingen unter 100°, hauptsächlich zwischen 70 und 80° über, 1·5 g bei 105 bis 107°. Diese Fraktion mußte wieder aus Pinakolin bestehen. Da dieses Ergebnis etwas überraschend war, wurde die Substanz genauer untersucht.

Verbrennung der Fraktion 105 bis 107°.

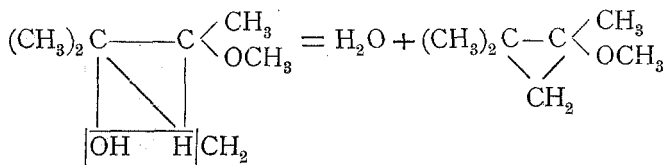
Verwendete Substanz	0·1731 g.
Gefunden {	0·4600 g CO ₂ entsprechend72·48 % C.
	0·1894 g H ₂ O entsprechend12·27 % H.
Berechnet für Pinakolin C ₆ H ₁₂ O	{ 71·93 % C.
	12·09 % H.

Eine Methoxylbestimmung zeigte, wie zu erwarten, daß der Körper keine Methoxylgruppe mehr enthält.

Das Oxim, nach der oben angegebenen Methode dargestellt, schmolz wieder bei 73°.

Die unter 100° gewonnene Fraktion konnte wegen der geringen Menge nicht gereinigt und analysiert werden. Nach den Angaben von Couturier¹ konnte sie β-Dipropylen enthalten, sie nahm aber keine merkliche Menge von Brom auf.

Die Anwendung des Dimethyläthers hatte den Zweck, die Bildung von Wasser zu verhindern, die beim Übergang des Monomethyläthers in das Trimethylenderivat eintreten muß und die Verseifung des Äthers ermöglichen konnte.



Da die Pinakolinbildung trotzdem eintrat, war es von Interesse, das

Verhalten des Monomethyläthers gegen nicht saure wasserentziehende Mittel

zu untersuchen, da dabei keine Abspaltung von Alkohol zu erwarten war. Zunächst wurden in einem Kölbchen mit

¹ L. c.

Rückflußkühler 5 g Monomethyläther mit wasserfreiem Natriumacetat 5 Stunden auf 120 bis 140° erwärmt. Der Äther wurde schließlich beim Abdestillieren unverändert zurück-erhalten. Derselbe Erfolg zeigte sich bei zweistündigem Erwärmen mit wasserfreiem Bariumoxyd und sogar bei vierstündigem Erwärmen mit überschüssigem Bariumoxyd auf 200° (im Bombenofen). Dagegen war eine kleine Probe des Monoäthers, die mit etwas 25prozentiger Schwefelsäure geschüttelt und dann stehen gelassen wurde, in 2 Wochen ohne Erwärmen teilweise in Pinakolin verwandelt.

Das Acetat des Pinakonmonomethyläthers.

(Darstellung und Verhalten.)

Bei der Bildung des Pinakolins aus den Methyläthern des Pinakons wurden offenbar die Oxyalkylgruppen durch die Wirkung des Borsäureanhydrids in Form von Borsäureester abgespalten. Eine Möglichkeit, die Aufspaltung des Trimethylenringes zu verhindern, bestand noch darin, die freie Hydroxylgruppe des Monomethyläthers zu verestern, da zu erwarten war, daß ein Säureradikal der Wirkung des Borsäureanhydrids eher standhalten würde. Es wurde daher der Pinakonmonomethylätheracetyläster hergestellt.

Die ersten Versuche zur Veresterung von Pinakon dürften von Menschutkin in seinen bekannten Arbeiten über die Veresterungsgeschwindigkeit primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole vorgenommen worden sein. Couturier stellte in der bereits zitierten Arbeit Pinakondiacetat dar, indem er Pinakon mit dem zweifachen Äquivalent Essigsäureanhydrid ein Jahr lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Die Ausbeute betrug jedoch nur 14 vom Hundert der berechneten. Bei der Veresterung des Pinakonmonomethyläthers erwies sich nachfolgende Methode als äußerst einfach und zweckdienlich. 25 g des Methyläthers wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid versetzt und zur Beschleunigung der Veresterung drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Die Mischung blieb 12 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde sie in viel Wasser

gegossen und mit Soda neutralisiert. Es schied sich eine Ölschichte ab, die im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Beim Fraktionieren ging der größte Teil des Öles bei 178 bis 180° über.¹ Die Analyse und Methoxylbestimmung des Körpers ergab folgende Resultate:

Verwendete Substanz	0·1378 g.
Gefunden {	0·3147 g CO ₂ entsprechend 62·28% C.
	0·1282 g H ₂ O entsprechend 10·43% H.
Berechnet für die Verbindung C ₉ H ₁₈ O ₃	{ 62·03% C.
	10·42% H.

Verwendete Substanz 0·2052 g.

AgJ..... 0·2836 g.

Prozentgehalt an —OCH₃ 18·24.

Berechnet für C₈H₁₅O₂·OCH₃ .. 17·82.

Der Körper war also der erwartete Acetylerster des Pinakonmonomethyläthers. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 179 bis 180° und zeigt einen angenehmen Geruch.

7 g der erhaltenen Verbindung wurden einige Stunden mit Borsäureanhydrid bis 110° erwärmt; auf die Trocknung des Borsäureanhydrids wurde größtes Gewicht gelegt. Die resultierende Flüssigkeit zerfiel bei der Destillation in:

- a) 1 g mit dem Siedepunkt unter 65°,
- b) 0·7 g mit dem Siedepunkt 65 bis 100°,
- c) 2 g mit dem Siedepunkt 105 bis 109°,
- d) 0·5 g mit dem Siedepunkt über 109°

Die erste Fraktion mußte dem Ausgangsprodukte, dem Geruch und dem Siedepunkt nach Methylacetat sein, wofür auch die Analyse spricht. Da die vollständige Reinigung der

¹ Diese Darstellungsmethode entstammt den Angaben Pomeranz's, der auf gleiche Weise das Acetat des Pinakonäthylesters erhalten hat. Siedepunkt 185 bis 186° (Privatmitteilung).

geringen Menge Substanz nicht möglich war, sind die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse nur annähernd richtig.

Verbrennung der Fraktion *a*.

I. Verwendete Substanz	0·0946 g.
Gefunden {	0·1760 g CO ₂ entsprechend 50·74 % C.
	0·0745 g H ₂ O entsprechend 8·83 % H.
II. Verwendete Substanz	0·2150 g.
Gefunden {	0·3980 g CO ₂ entsprechend 50·48 % C.
	0·1631 g H ₂ O entsprechend 8·51 % H.
Berechnet für Methylacetat C ₃ H ₆ O ₂	{ 48·71 % C.
	8·17 % H.

Methoxylbestimmung der Fraktion *a*.

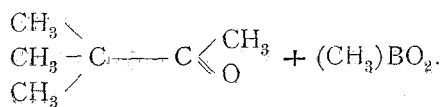
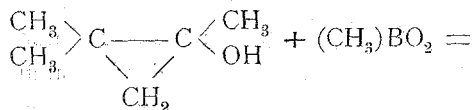
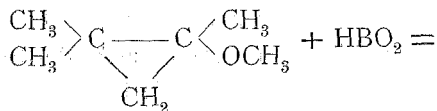
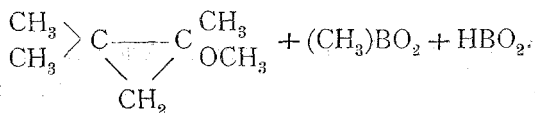
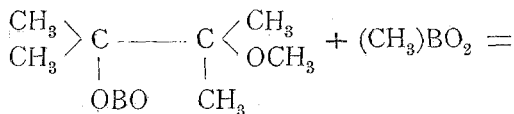
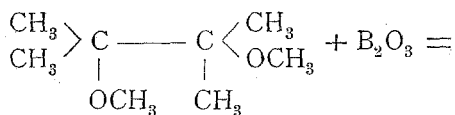
Verwendete Substanz	0·1485 g.
AgJ	0·4664 g.
Prozentgehalt an —OCH ₃	41·46.
Berechnet für CH ₃ CO·OCH ₃	41·92.

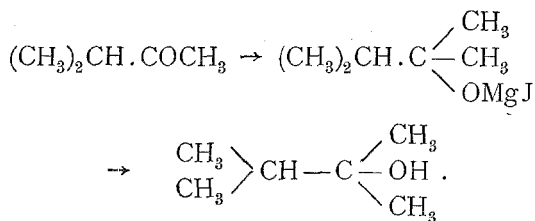
Fraktion *c* war, wie zu erwarten, Pinakolin. Sie gab ein Oxim mit dem Schmelzpunkt 73°.

Von besonderem Interesse war Fraktion *d*, doch reichte die erhaltene Menge nicht aus, um ein Reinprodukt zur Analyse herzustellen. Drei damit vorgenommene Verbrennungen ergaben schwankende Werte, weshalb ihre Mitteilung unterbleibt. Die Zahlen stimmen fast auf Pinakon, doch weicht der Siedepunkt davon zu weit ab. Methoxyl war in der Verbindung nicht mehr enthalten. Es ist mir darnach nicht möglich, ein Urteil über das entstandene Produkt abzugeben; weitere Untersuchungen darüber sind im Gang. Jedenfalls zeigt der Versuch, daß auch Derivate des Pinakons, in denen die eine Hydroxylgruppe durch Alkylierung, die andere durch Veresterung ausgeschaltet ist, unter der Einwirkung von Borsäureanhydrid vorwiegend in Pinakolin übergehen.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Der Umstand, daß auch die mono- und disubstituierten Derivate des Pinakons unter der Wirkung des Borsäureanhydrids Pinakolinumlagerung erlitten, und daß das hypothetische Zwischenprodukt dabei noch nicht isoliert werden konnte, kann nicht als sichere Widerlegung der Erlenmeyerschen Hypothese betrachtet werden. Für die Umlagerung des Monomethyläthers wurde bereits oben eine Erklärung gegeben. Bei den zweifach substituierten Derivaten verdient vor allem die Bildung leicht flüchtiger Borsäureester Beachtung, die zwar nicht besonders nachgewiesen wurden, aber die einzige Erklärung für das Auftreten des festen Beschlages an den Gefäßwänden geben, der beim Erwärmen der Äther mit Borsäureanhydrid beobachtet wurde. Die Umlagerung des Dimethyläthers könnte etwa folgenden Verlauf nehmen:





50 g des Ketons wurden mit der berechneten Menge Magnesiummethyljodid in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherschicht abgehebert. Der wässrige Teil wurde mit etwas Kalilauge versetzt, darauf mit Kohlensäure gesättigt und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Zum Abdestillieren des Äthers mußte ein hoher Dephlegmator verwendet werden, weil sonst beträchtliche Mengen des gebildeten Körpers mit Ätherdampf übergingen. Von der zurückgebliebenen Flüssigkeit destillierte eine geringe Menge unter 112° über, die Hauptmenge von 112 bis 122° und ein paar Kubikzentimeter eines gelblichen Öles wurden noch zwischen 180 und 190° gewonnen. Die beiden ersten Fraktionen wurden nochmals destilliert und dann durch Auskrystallisieren gereinigt. Da die Flüssigkeit in einer Kältemischung von -19° nicht erstarrte, wurde sie mit fester Kohlensäure abgekühlt, wobei sie vollständig fest wurde. Beim Wiedererwärmen auf -20° trat teilweise Verflüssigung ein, der flüssige Teil wurde bei -16° abgossen. Der übrige Krystallbrei wurde erst oberhalb -14° vollständig flüssig, begann aber beim Wiederabkühlen bei -14° zu erstarren. Durch Wiederholung dieser Operation wurden etwa 30 g Reinprodukt erhalten, das die von Pawlow¹ angegebenen Eigenschaften des Dimethylisopropylcarbinols zeigte: farblose Flüssigkeit, leicht flüchtig, starker Camphergeruch, Siedepunkt 117 bis 118° bei 740 mm, Erstarrungspunkt -14°. Der wahre Schmelzpunkt muß etwas höher liegen.

Der erhaltene Körper wurde zunächst auf sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure geprüft. 10 g wurden mit dem

¹ Lieb. Ann., 196, 125 (1879).

gleichen Volumen 20prozentiger Säure in einem geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 120° erwärmt. Hierauf wurde die aufschwimmende Ölschicht abgehebert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert; fast die gesamte Menge ging bei 71 bis 73° (735 mm) über. Die erhaltene Flüssigkeit addierte Brom unter starker Wärmeentwicklung und lieferte einen krystallinischen Körper, der sich in Äther leicht löste und beim Abdunsten des Äthers in strahligen Krystallen abschied. Der Schmelzpunkt¹ der Krystalle war unscharf, doch lag er über 140° . Dieses Verhalten stimmt auf das Tetramethyläthylen, beziehungsweise auf dessen Dibromid. Dimethylisopropylcarbinol wird also durch verdünnte Schwefelsäure fast quantitativ in Tetramethyläthylen verwandelt.

Henry² fand, daß Dimethylisopropylcarbinol in die beiden Kohlenwasserstoffe $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, d. i. Tetramethyläthylen und $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ übergeht, wenn man es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure stehen läßt; ohne Essigsäure geht die Reaktion nur langsam vor sich. Bei der Einwirkung verdünnter Säure im obigen Versuch kann höchstens eine ganz geringe Menge des zweiten Kohlenwasserstoffes (Siedepunkt 56 bis 58° nach Henry) entstanden sein.

Borsäureanhydrid scheint auf Dimethylisopropylcarbinol etwas anders einzuwirken als verdünnte Schwefelsäure. Die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen.

Untersuchungen über die Strukturformeln des Pinakons und Pinakolins.

Die Ergebnisse der vorerwähnten Versuche gaben den Anlaß, einige Untersuchungen zur Sicherstellung der Strukturformeln des Pinakons und des Pinakolins vorzunehmen. Unterlag es auch von vornherein keinem Zweifel, daß diese nur auf eine Bestätigung der heute geltenden Formeln hinauslaufen

¹ Die Angaben darüber schwanken zwischen 140 und 190° . Nach Eitekow schmilzt er bei 140° unter Zersetzung.

² Compt. rend., 144, 552, und 147, 1260.

konnten, so hatten sie doch ihre Berechtigung, weil trotz der vorliegenden Gegenbeweise stets wieder Versuche gemacht werden, für die beiden Verbindungen einen analogen Bau anzunehmen. Die oben erhaltenen Resultate können geeignet erscheinen, die Frage von neuem aufzuwerfen. Der überraschend leichte Übergang der zweifach substituierten Pinakon-derivate in Pinakolin wäre sofort erklärlich, wenn dem Pinakon die von Butlerow erwogene Formel $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$ zükäme. Das Pinakon wäre dann nur ein beständiges Hydrat des Methyltertiärbutylketons, es müßte wie andere derartige Körper direkt ein Oxim geben und andererseits wäre zu erwarten, daß sich aus Pinakolin durch Wasseranlagerung direkt Pinakon herstellen ließe. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist.

Während man aus Pinakolin mit einer Lösung von Kalilauge und Hydroxylaminchlorhydrat bereits in der Kälte ein Oxim erhält, trat selbst nach fünfständigem Erhitzen des Pinakons mit derselben Lösung bis zu 170° (im Bombenofen) keine Spur eines Oxims auf. Wegen des äußerst charakteristischen Geruches dieses Körpers könnte selbst die geringste Menge der Beobachtung nicht entgehen.

Pinakolin lagerte bei zehnstündigem Erhitzen mit verdünnter und mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung kein Wasser an.

Nun wurde nach den Angaben Couturier's¹ Pinakolinchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CCl}_2\text{CH}_3$ durch Behandeln von Pinakolin mit Phosphorpentachlorid hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

5 g Pinakolinchlorid wurden mit 15 g Ätzkali und 40 g Wasser 3 Tage lang im Ölbad erwärmt. Da die Krystalle dabei nicht verschwanden, wurde 5 Tage im Bombenofen auf 130° erhitzt. Darnach war die Krystallmasse von Pinakolinchlorid zum größten Teil in eine aufschwimmende Ölschicht verwandelt, die aus Pinakolin bestand. Andere Körper konnten bei der geringen Menge nicht nachgewiesen werden. Erwägt man, daß das erste Einwirkungsprodukt der Lauge auf das Chlorid das entsprechende Hydroxylderivat sein muß, so liegt

¹ L. c.

im Auftreten des Pinakolins bereits der Beweis, daß Pinakon kein Hydrat des Pinakolins ist, denn Pinakon wird selbst unter der Einwirkung von starken Alkalien nicht in Pinakolin verwandelt, während das aus dem Pinakolinchlorid erhaltene Hydroxylderivat in alkalischer Lösung offenbar unbeständig ist und in Pinakolin übergeht.

Oxydationsprodukte des Pinakons.

Besäße Pinakon die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3$, so müßte unter den Oxydationsprodukten Trimethyllessigsäure, eventuell Trimethylbrenztraubensäure auftreten wie bei der Oxydation des Pinakolins. Es wurde bereits eingangs erwähnt, daß Zelinsky bei der Oxydation des Pinakons diese Säuren nicht erhielt. Obgleich diese Angabe vorlag, wurde doch das Verhalten des Pinakons gegen Bromlauge und Kaliumpermanganat untersucht. Die Oxydation mußte natürlich in alkalischer Lösung vorgenommen werden.

Verhalten des Pinakons gegen Bromlauge.

10 g Pinakon wurden in einer Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd nach und nach mit 160 g Brom versetzt. Die Brommenge ist so berechnet, daß sie zur Oxydation einer Methylgruppe des Pinakonmoleküls bis zur Carboxylgruppe ausreicht. Es schied sich anfangs reichlich Bromoform ab, das gegen Schluß der Reaktion größtenteils in Tetrabromkohlenstoff überging. Die Flüssigkeit wurde zum Schlusse von diesem Bodenkörper abgossen und durch Wasserdampf von Bromoform befreit. Hierauf wurde zur Zerstörung der Bromsäure Schwefeldioxyd eingeleitet und in geringen Mengen Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt und schließlich die überschüssige schweflige Säure mit Permanganat vorsichtig oxydiert. Nunmehr wurde die Flüssigkeit stärker angesäuert, zwei Drittel davon wurden abdestilliert und mit 15 g Silbercarbonat auf dem Wasserbad erwärmt, eingeeengt und heiß filtriert. Die Lösung der Silbersalze wurde in einer Vakuumglocke über Schwefelsäure abgedunstet und das auskristallisierende Salz durch wiederholtes Abgießen der Mutterlauge in 6 Fraktionen geteilt.

Die Bestimmung des Silbergehaltes durch Glühen ergab:

1. Fraktion.	0·2906 g Salz	enthielten	0·1866 g Ag,	d. i.	64·21	auf 100.
4. »	0·1217 g »	»	0·0783 g »	» »	64·34	» »
5. »	0·1341 g »	»	0·0867 g »	» »	64·66	» »
6. »	0·0956 g »	»	0·0597 g »	» »	62·45	» »
Berechnet für	CH ₃ COOAg				64·66	» »
»	» C ₅ H ₉ OOAg	(trimethyllessigsäures Silber)			51·7	» »

Eine höhere Fettsäure als die Essigsäure war also unter den Oxydationsprodukten nicht aufgetreten. Die letzte Fraktion war sehr gering, sie betrug nur 0·0956 g und das Abweichen des Silbergehaltes rührt jedenfalls von einer Verunreinigung her.

Verhalten des Pinakons gegen Permanganat.

25 g Pinakon wurden in einem geräumigen Kolben in Wasser gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich mit einer Lösung von 75 g Permanganat versetzt. Diese Menge ist auf die Oxydation einer Methylgruppe des Pinakonmoleküls zur Carboxylgruppe berechnet. Die Reaktion nahm 10 Tage in Anspruch.

Vom Reaktionsgemisch wurde ein Teil abdestilliert; er enthielt Aceton, denn er gab die Jodoformreaktion und die Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Der Rest des Reaktionsgemisches wurde heiß filtriert, heiß nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure bei 0° angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde getrocknet und destilliert. Nach dem Abdestillieren des Äthers stieg die Temperatur rasch auf 115 bis 118°. Das Destillat zeigte den Geruch der Essigsäure. Zur Sicherheit wurde wieder das Silbersalz hergestellt und durch Abdunsten der Lösung in 3 Fraktionen geteilt, die folgenden Silbergehalt aufwiesen:

1. Fraktion.	0·1015 g Salz	enthielten	0·0653 g Ag,	d. i.	64·34	auf 100.
2. »	0·1353 g »	»	0·0875 g »	» »	64·67	» »
3. »	0·0539 g »	»	0·0346 g »	» »	64·2	» »
Berechnet für	CH ₃ COOAg				64·66	» »

Das Resultat zeigt wieder die Abwesenheit von Trimethyl-essigsäure und anderer höherer Fettsäuren.

Darstellung von Pinakon aus Diacetyl.

Diese Synthese, die Darstellung von Pinakon aus Diacetyl nach Grignard, wurde, wie erwähnt, bereits von Zelinsky¹ ausgeführt. Sie wurde hier wiederholt, da sie einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Strukturformel des Pinakons bildet. Es sollte dabei besonders beachtet werden, ob neben dem Pinakon nicht auch eine geringe Menge von Pinakolin entsteht.

Das Reaktionsprodukt von Diacetyl und Magnesiummethyljodid wurde nach dem Verdunsten des Äthers mit Wasser behandelt. Es entstanden die tafelförmigen, bei 42° schmelzenden Krystalle des Pinakonhydrats; Pinakolin war nicht vorhanden.

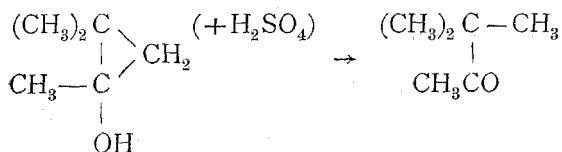
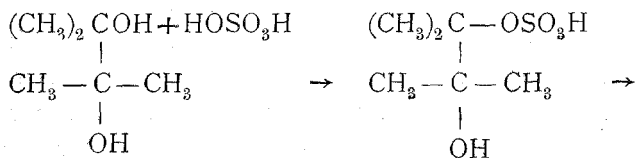
Schlußbemerkungen.

Die in den letzten Abschnitten behandelten Untersuchungen bestätigen durchwegs die Richtigkeit der symmetrischen Strukturformel des Pinakons und der unsymmetrischen Formel des Pinakolins. Das Hauptziel der Arbeit, die Isolierung des hypothetischen Zwischenproduktes der Pinakolinumlagerung, des Trimethylenderivates, wurde in den bisherigen Versuchen nicht erreicht, doch scheinen die aufgefundenen Tatsachen eher für als gegen die intermediäre Bildung des Trimethylenringes zu sprechen.

Aus diesen Tatsachen kann mit einiger Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß bei der Pinakolinumlagerung die Bildung von Estern eine wichtige Rolle spielen muß. Dafür spricht, daß Pinakolinbildung eine spezifische Wirkung von Säuren ist. Bei der Einwirkung von Borsäureanhydrid auf das Dimethyl- sowie auf das Methylacetylderivat des Pinakons ist die Reaktion nicht mit Abspaltung von Wasser verbunden, die Reaktion kann augenscheinlich nur mit der Bildung von Borsäureestern einsetzen, gleichviel ob der weitere Verlauf im Sinne der Erlenmeyer'schen Hypothese vor sich geht oder nicht. Wird aber die Hypothese beibehalten, so wären für

¹ Berl. Ber. 35, 2138 (1902).

die ganze Umlagerung nachfolgende Zwischenstufen anzunehmen:



Einer angenehmen Verpflichtung nachkommend, spreche ich schließlich noch meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Pomeranz, für seine zahlreichen Anregungen und Ratschläge meinen vollsten Dank aus.