

genannten beiden Autoren erwogene Erklärung durch eine Art kolloiden Zustands des Kohlendioxyds im Wasser muß jedoch entschieden abgelehnt werden. Das würde doch eine starke Erhöhung der Molekulargröße des Kohlendioxyds bedeuten, und eine solche Annahme steht in schroffstem Widerspruche zu dem bekannten osmotischen Verhalten dieses Gases¹⁾ sowie zur Gültigkeit des Henryschen Absorptionsgesetzes. Das Gleiche folgt hinsichtlich sonstiger Gaslösungen.

Marburg a. L.

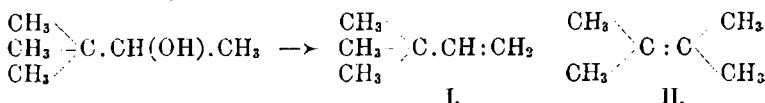
39. W. Fomin und N. Sochanski: Über die Wasserabspaltung aus Pinakolin-alkohol und über Tertiärbutyläthylen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Technolog. Instituts St. Petersburg.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1912.)

Die Wasserabspaltung aus Pinakolinalkohol ist zum ersten Mal von seinen Entdeckern Friedel und Silva²⁾, später von Couturier³⁾, dem wir eine verdienstvolle und sehr eingehende Untersuchung über verschiedene Körper der Pinakon- und Pinakolin-Gruppe verdanken, und neuerdings von Zelinsky und Zelikow⁴⁾ ausgeführt worden.

Couturier, welcher diese Reaktion am eingehendsten studierte, führte den Pinakolin-alkohol zunächst in das entsprechende Bromid über, welches letztere dann behufs Bromwasserstoffabspaltung mit festem Kali erhitzt wurde.

Es entstand hierbei ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, welches sich durch fraktionierte Destillation in 2 Bestandteile zerlegen ließ, einen kleineren (etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Menge ausmachenden), der bei $56-59^\circ$ überging, und einen größeren (etwa $\frac{2}{3}$ ausmachenden), welcher ziemlich konstant bei $72-73^\circ$ überging. Für den höher siedenden Hauptanteil konnte in einwandfreier Weise die Konstitution des Tetramethyl-äthylen (II) festgestellt werden:



Die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffes kann natürlich nur unter tiefgreifender Umlagerung des ursprünglichen Kohlenstoffskeletts

¹⁾ Siehe Diskussion Sackur-Roth, Z. El. Ch. 18, 644 [1912].

²⁾ Bl. 19, 146. ³⁾ M. Couturier, Thèses. Paris 1891.

⁴⁾ B. 34, 3249 [1901].

der Muttersubstanz gedacht werden. Beiläufig sei erwähnt, daß diese Umlagerung in noch gewaltigerem Maße überwiegt, falls man sich zur Dehydratation des Pinakolinalkohols der Oxalsäure nach dem eleganten Verfahren von Zelinsky und Zelikow bedient.

Was nun die niedriger siedende Fraktion des von Couturier erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches anbetrifft, so nimmt dieser Forscher an, daß darin das normale Dehydratationsprodukt des Pinakolinalkohols, nämlich das Tertiärbutyl-äthylen (I) vorliege. Er beschreibt diesen Kohlenwasserstoff als eine hauptsächlich bei 57° siedende Flüssigkeit, welche Brom entfärbt und bei der Oxydation mit Permanganat ein flüssiges Hexylenglykol liefert. Es wird jedoch nicht erwähnt, ob gleichzeitig auch Acetonbildung stattfindet. Trimethyl-essigsäure konnte in den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden.

In Anbetracht dieser dürftigen und für den Konstitutions- und Einheitlichkeits-Beweis des in Frage stehenden Kohlenwasserstoffes jedenfalls nicht ausreichenden Angaben hielten wir es für angemessen, das Tertiärbutyl-äthylen mit Hilfe einer Reaktion herzustellen, welche unter Ausschluß von etwaigen Umlagerungerscheinungen verläuft. Ein derartiges Verfahren liegt in der vor mehreren Jahren von L. Tschugaeff¹⁾ beschriebenen Xanthogenat-Reaktion vor.

Den zu unseren Versuchen verwendeten Pinakolin-alkohol haben wir durch Reduktion von reinem Pinakolin gewonnen, und zwar wurde letzteres in 3—4 Vol. Äther aufgelöst und über einer Wasserschicht allmählich unter Wasserkühlung mit überschüssigem Natrium versetzt.

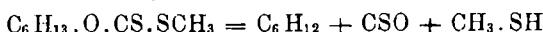
Der konstant bei 121° übergehende Alkohol wurde dann in das entsprechende Kaliumalkoholat übergeführt. Um hierbei etwaige Isomerisationserscheinungen, auf deren Möglichkeit von Georg Wagner²⁾ hingewiesen worden ist, zu vermeiden, haben wir das bereits mehrfach angewandte Verfahren benutzt, das auf der von L. Tschugaeff³⁾ entdeckten Fähigkeit der sekundären (und primären) Alkohole beruht, die tertiären Alkohole aus den entsprechenden Alkali-Alkoholaten so gut wie quantitativ zu verdrängen. Entsprechend wurde zunächst durch Kochen von Amylenhydrat mit metallischem Kalium

¹⁾ B. 32, 3332 [1899]; 33, 735, 3118 [1900]; 34, 2276 [1901]; 35, 2473 [1902]; 37, 1481 [1904]. Tschugaeff und Gasteff, B. 42, 4631 [1909]. Tschugaeff und Fomin, C. r. 151, 1058 [1910]; A. 375, 288 [1910]; B. 45, 1293 [1912]. Tschugaeff und Budrick, A. 388, 280 [1912]. Tschugaeff, Ж. 35, 1116 [1903]; 36, 988 [1904]. Tschugaeff und Esche, Ж. 39, 1324 [1907]. Tschugaeff und Pokrowski, Ж. 39, 1334 [1907].

²⁾ Ж. 35, 537 [1903].

³⁾ Ж. 36, 1253 [1904].

in Toluollösung das Tertiäramylyat hergestellt und die noch heiße Lösung mit der berechneten (der Kaliummenge entsprechenden) Menge von Pinakolinalkohol versetzt. Die erkalte Lösung wurde sodann sukzessive mit Schwefelkohlenstoff und mit Jodmethyl versetzt und schließlich mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der auf übliche Weise isolierte Pinakolin-xanthogensäure-methylester wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Er siedete bei 100° (B = 12 mm) und zeigte $d_4^{18} = 1.0228^1$). Seine Zersetzung, welche sich durch die Gleichung



darstellen lässt, verlief in recht lebhaftem Tempo bei einer Temperatur von 160—175°. Die Bildung von Methyl-mercaptan und Kohlenoxyulfid konnte in gewöhnlicher Weise festgestellt werden.

In Anbetracht der außerordentlichen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes C_6H_{12} muß für möglichst vollständige Kühlung gesorgt werden (der Kühler wurde mit Eiswasser gespeist und die Vorlage mit einer Kältemischung umgeben). Es kondensiert sich hierbei in der Vorlage eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zunächst durch dreimaliges vorsichtiges Durchschütteln mit konzentrierter Kalilauge (unter Kühlung) gereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet, sodann abdestilliert und schließlich noch durch Kochen über Kalium-Natrium-Legierung (1 Tl. Na + 2 Tle. K) von den letzten Spuren der Schwefelverbindung befreit wurde. Man erhält so eine wasserhelle, bei 41.2° (B = 760 mm) ganz konstant übergehende, nur recht schwach riechende, farblose Flüssigkeit mit den folgenden physikalischen Konstanten: $d_4^{18} = 0.6549$, $n_D = 1.37667$, woraus sich die Molekularrefraktion $MR = 29.53$ berechnet gegenüber der theoretischen Zahl 29.33 (mit).

0.2483 g Sbst.: 0.7786 g CO_2 , 0.3234 g H_2O .

C_6H_{12} . Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. > 85.52, > 14.57.

Es liegt somit ein Kohlenwasserstoff C_6H_{12} mit einer Äthylenbindung im Molekül vor. Letzteres lässt sich dadurch bestätigen, daß dem in Frage stehenden Körper die Fähigkeit, Brom und Permanaganat zu entfärben (v. Baeyersche Probe) und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung zu erzeugen (Ostromysslenski-Werner-sche Probe), zukommt.

¹⁾ Diese Eigenschaften des Xanthogensäureesters sind von Hrn. stud. Obolenzeff ermittelt worden.

Um die Konstitution des Kohlenwasserstoffes festzustellen, haben wir ihn der Oxydation mit Permanganat (5 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff) in 4-prozentiger, wäßriger Lösung unterzogen. Die Reaktion, welche unter fort dauerndem Umschütteln ausgeführt wurde, dauerte etwa 5 Stunden. Aus der vom Manganhyperoxyd befreiten und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierten Flüssigkeit wurden zunächst einige Kubikzentimeter abdestilliert und das übrige zum Trocknen eingedampft. Im wäßrigen Destillat haben wir durch Proben, die mit besonderer Sorgfalt angestellt wurden, die Abwesenheit von Aceton feststellen können (Jodoform-Probe). Der feste Rückstand wurde mit Alkohol versetzt, die abgedampften alkoholischen Auszüge in Wasser aufgelöst und konzentrierte Zinksulfatlösung hinzugefügt.

Beim Umkristallisieren des reichlich entstandenen Niederschlages aus heißem, absolutem Alkohol erhielten wir die charakteristischen tafelförmig ausgebildeten Krystalle des trimethyl-essigsauren Zinks, deren Zusammensetzung durch eine Zinkbestimmung kontrolliert wurde. Die aus dem Zinksalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Trimethyl-essigsäure¹⁾ besaß den richtigen Sdp. 163° und erstarrte zu einer bei 35° schmelzenden Krystallmasse.

Durch die reichliche Bildung der Trimethyl-essigsäure bei der Oxydation des von uns erhaltenen Hexylens dürfte seine Konstitution als einwandsfrei festgestellt gelten. Es kann nur das Tertiärbutyläthylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}:\text{CH}_2$, vorliegen, und zwar nach der absoluten Konstanz des Siedepunktes der Substanz zu urteilen, in vollkommen einheitlichem Zustande.

Gegen eine etwaige Verunreinigung unseres Präparates mit Tetramethyläthylen spricht noch ganz besonders die Abwesenheit von Aceton unter den Oxydationsprodukten. Der Beweis der Einheitlichkeit des bei 41° siedenden Hexylens konnte übrigens auch noch auf einem ganz anderen Wege erbracht werden, und zwar auf dem Wege der Hydrierung.

Unterwirft man nämlich den ungesättigten Kohlenwasserstoff der Einwirkung von reinem Wasserstoff bei Gegenwart von Platin-schwarz nach der schönen von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern ausgebildeten Methode, so wird das Wasserstoffgas, zumal bei ständigem Umschütteln, sehr rasch verschluckt. Sobald die Reaktion zu Ende ist, wird der Kohlenwasserstoff vom Platin getrennt und über Natrium destilliert. Man erhält so eine bei 49.1° (B =

¹⁾ Es ist ratsam, die ausgeschiedene Säure in Äther aufzunehmen und die Ätherlösung kurze Zeit mit Phosphorpentoxyd zu trocknen.

700 mm) übergehende farblose Flüssigkeit, welche weder Brom noch Permanganat entfärbt und auch die übrigen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe besitzt. Die Analyse zeigte, daß tatsächlich ein Hexan vorliegt.

0.1916 g Sbst.: 0.5868 g CO₂, 0.2838 g H₂O.

C₆H₁₄. Ber. C 83.61, H 16.39.

Gef. » 83.53, » 16.57.

d₄²⁰ = 0.6494; n_D = 1.3688. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Mol.-Ref. = 29.90 gegenüber dem theoretischen Werte für C₁₀H₁₄ — 29.72.

Daß hier ein Trimethyl-äthyl-methan vorliegt, geht u. a. aus der vollständigen Übereinstimmung der physikalischen Konstanten unseres Hexans mit denjenigen hervor, welche von Simonowitsch für seinen auf dem Wege der Synthese aus Äthylzinkjodid und *tert.* Butyljodid dargestellten Kohlenwasserstoff ermittelt wurden: Sdp. 49.6—49.7 (B = 760 mm), d₀²⁰ = 0.6488.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können folgendermaßen kurz resumiert werden. Es ist der Beweis erbracht worden, daß das von Couturier beschriebene, bei 56—59° siedende Hexylen jedenfalls kein einheitliches Tertiärbutyl-äthylen vorstellen kann. Dieser letztere Koblenwasserstoff ist von uns zum ersten Mal mit Hilfe der Xanthogenreaktion in ganz reinem Zustande dargestellt und in seinen Eigenschaften beschrieben worden.

Es hat sich hierbei herausgestellt, daß auch in diesem Falle, wie in vielen anderen die Xanthogenat-Methode das einzige bekannte Mittel vorstellt, welches erlaubt, die Überführung eines Alkohols in den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff bequem und vor allem ohne etwaige Umlagerungserscheinungen zu bewirken, und zwar auch in dem Falle, wenn besonders leicht isomerisierbare Körper vorliegen.

Ich habe noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, Hrn. Prof. Dr. L. Tschugaeff meinen besten Dank für das mir überlassene Thema und seine lebhafte Teilnahme bei dieser Arbeit auszusprechen.