

Ueber Trimethylelessigsäure;

von *A. Butlerow*.

Die Methode zur Darstellung der Trimethylelessigsäure, welche ich vor etwa einem Jahr beschrieben habe, giebt eine sehr schlechte Ausbeute. Da ich diese Säure als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Derivate benutzen wollte, mußte ich mich an die wie ich mich überzeugte keineswegs leichte Aufgabe machen, eine ausgiebigere Darstellungsweise für dieselbe zu finden.

Die Beobachtungen *Linnemann's* über die Umwandlung von Isobutyl in tertiäres Butyl veranlafsten mich, die Darstellung von Trimethylelessigsäure aus Isobutyljodür zu probiren. Isobutyljodür und Cyanquecksilber wirken erst bei 130 bis 150° auf einander, man muß sie daher in zugeschmolzenen Röhren erhitzen; dabei bilden sich Gase und große Mengen röthlichbrauner harziger Stoffe, wie sie sich auch immer bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodür auf Cyanmetalle erzeugen; das flüssige Product, welches man dabei erhält, zeigt keinen constanten Siedepunkt; die ganze Menge desselben gab bei Behandlung mit Alkali nur wenig Säure und diese war ein Gemisch; ein Theil der erhaltenen Säuren geht bei 160 bis 170° über und kann durch starkes Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden, der Rest siedet bei höherer Temperatur und ist wahrscheinlich gewöhnliche Valeriansäure. Das Isobutyl verwandelt sich also hier, wie bei der Darstellung des Trimethylcarbinols nach *Linnemann*, nur theilweise in tertiäres Butyl, während es zum Theil in seiner Constitution unverändert bleibt. Auch Versuche, das Isobutyljodür auf ein Metalleyanür im Moment der Bildung des letzteren einwirken zu lassen, ergaben kein

befriedigenderes Resultat. Wasserfreie Blausäure wurde in eine gelinde erwärmte Mischung von Isobutyljodür und Quecksilber- oder Silberoxyd eingeleitet; das Metalloxyd ging zwar in Cyanür über, aber das Jodür nahm an der Reaction nicht Theil.

Diefs alles und namentlich die geringe Menge der bei diesen Reactionen entstehenden Säuren, liefs mich von weiteren Versuchen abstehen, das Isobutyljodür direct zur Darstellung der Trimethyllessigsäure anzuwenden.

Es ist merkwürdig, dafs das Isobutyljodür viel weniger leicht reagirt als das tertiäre Butyljodür; nimmt man doch allgemein an, dafs chemische Reactionen, wenn sie sich unter gegebenen Bedingungen vollziehen, zur Bildung derjenigen Verbindungen führen, welche für diese Bedingungen die grösste Stabilität haben. Aber das Isobutylene verbindet sich mit den Elementen der Jodwasserstoffsäure nicht zu Isobutyljodür, welches das beständigere Jodür ist, sondern zu tertiärem Butyljodür, und dieses tritt viel leichter in Umsetzungen ein. Bei Einwirkung von Alkalien z. B. gehen beide Jodüre unter Abspaltung von Jodwasserstoff in Isobutylene über, aber bei dem tertiären Jodür geht diese Umwandlung sehr viel leichter. Es scheint also, dafs bei der Verbindung von Jodwasserstoff mit Isobutylene die Jod- und Wasserstoffatome gerade diejenigen Stellen suchen, wo sie mit der geringsten Kraft festgehalten werden. — Nach dem Verhalten der aromatischen Verbindungen glaubt man wohl annehmen zu müssen, dafs den Atomen der Halogene eine geringere Beweglichkeit zukomme, wenn sie an Kohlenstoff gebunden sind, der seinerseits nicht mit Wasserstoff in directer Verbindung steht. Auf derartige Betrachtungen stützt z. B. Sarnow *) die Annahme, dafs das

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 732.

Chlor in seiner Monochlorcrotonsäure an ein nicht mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom gebunden sei. Die Unsicherheit dieser Schlussfolgerung springt in die Augen, wenn man das Verhalten des Isobutyljodürs mit dem des tertiären Butyljodürs vergleicht: das tertiäre Jodür tauscht sein Jod mit der größten Leichtigkeit aus, und gerade in ihm, muß man zugeben, ist das Jod an das nicht mit Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatom gebunden.

Nach dem ich die directe Anwendung des Isobutyljodürs für die Bereitung der Trimethyleessigsäure aufgegeben, wendete ich mich wieder zu Versuchen mit dem tertiären Jodür. Aus mehr als 1500 Grm. von diesem Jodür, die ich zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen anwendete, erhielt ich nur eine zwar verhältnißmäßig beträchtliche, immerhin aber doch noch recht geringe Menge von Trimethyleessigsäure, 90 Grm.; nach meinem jetzigen Verfahren würde ich etwa 200 Grm. aus der nämlichen Menge Jodür erhalten; man sieht daraus, wie schwierig es war, eine erträgliche Methode der Darstellung dieser Säure aufzufinden.

Ein Mol. Cyanquecksilber ist zwar hinreichend, um 2 Mol. Jodür vollständig zu zersetzen; die Ausbeute ist jedoch bei diesem Verhältniß und bei Anwendung von Cyanquecksilber allein geringer, als wenn man ein Doppelcyanür anwendet.

Die Versuche, durch Wechselwirkung zwischen tertiärem Butyljodür und Cyanmetallen Butylcyanür darzustellen, wurden in der mannigfaltigsten Weise abgeändert. Das Cyanquecksilber wurde mit gestofsenem Glas oder anderen indifferenten Stoffen vermischt; es wurde versucht die Reaction unter einer Schicht von Petroleum auszuführen; trockenes Cyankalium, Cyanzink, Cyansilber wurden nach einander probirt; bei einigen Versuchen wurde die ganze Menge des Jodürs auf einmal zu dem Cyanür gebracht, bei anderen wurde es nach

und nach zugesetzt; bald wurde die Mischung abgekühlt um die Reaction zu verlangsamen, bald wurde erhitzt um sie zu beschleunigen. Um die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen, welche ich als Hauptursache der geringen Ausbeute von flüchtigem Cyanür betrachtete, zu verhindern und zugleich die Reaction zu mäfsigen, liefs ich die Substanzen unter einer Schicht von wasserfreier Blausäure auf einander wirken. Bei Anwendung von Cyanquecksilber entsteht in diesem Fall eine homogene dunkel blutfarbige Lösung, welche sehr viel harzige Producte enthält. Keiner von allen diesen Versuchen führte zu einem befriedigenden Ergebnifs; es wurde immer nur wenig oder gar keine Trimethyllessigsäure erhalten.

Endlich kam ich zu besseren Resultaten mit dem Doppelsalz von Cyanquecksilber und Cyankalium $[\text{HgCy}_2(\text{KCy})_2]$. Das entsprechende Zinkkaliumdoppelcyanür wurde auch probirt, jedoch ohne Erfolg. Wird das genannte Quecksilberdoppelsalz mit der entsprechenden Menge von Butyljodür gemischt, so ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort eine Einwirkung zu bemerken, diese tritt aber augenblicklich ein, sobald man erhitzt und wird dann stürmisch unter beträchtlicher Entwicklung von Isobutylene. Läßt man die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt die Reaction allmählig nach einigen Stunden. Die Mischung nimmt erst eine gelbe Farbe an, erwärmt sich dann und wird rothbraun. Kühlt man nicht ab, so wird die Reaction rascher und rascher und kann stürmisch werden; stellt man dagegen das Gefäß in eine grofse Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so vollzieht sich die Reaction ziemlich langsam, sie dauert dann mehrere Stunden. Im Allgemeinen entwickelt sich um so weniger Isobutylene, je langsamer die Reaction verläuft. Man verlangsamt dieselbe noch mehr, wenn man das Gefäß in kaltes Wasser stellt und die Temperatur des Wassers nicht

über $+5^{\circ}$ steigen läßt. Es dauert dann zwei bis drei Tage bis die Zersetzung vollendet ist, und es entwickelt sich fast gar kein Isobutylen. Immer aber bildet sich ziemlich viel Harz; dessen Menge nimmt mit der fortschreitenden Zersetzung zu, so daß die Masse zuletzt immer ziemlich dick wird. Diese harzigen Körper bilden sich hauptsächlich in der obersten flüssigen Schicht und man kann die Harzbildung einschränken, wenn man der Mischung so viel von irgend einem indifferenten Pulver einverleibt, daß sie einen gleichförmigen ziemlich dicken Brei bildet; man erhält dann mehr flüssiges Product. Gute Ausbeute giebt folgendes Verhältniß: 110 Th. Doppelsalz, gepulvert und getrocknet, 75 Th. trockenes Talkpulver, 100 Th. tertiäres Butyljodür. Nach beendigter Reaction setzt man Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad. Die Destillation wird fortgesetzt, bis kein Oel mehr übergeht. Die harzigen Producte bleiben im Kolben zurück bei der Lösung des Cyankaliumquecksilberjodürs, welches beim Erkalten krystallisirt. Es bildet sich immer um so mehr flüchtiges Oel, je langsamer und glatter die Reaction verlief: 100 Grm. Jodür gaben nur 12 bis 13 Grm. flüchtiges Oel, wenn gleich Anfangs erhitzt wurde, etwa 25 Grm., wenn durch Einstellen in viel Wasser von gewöhnlicher Temperatur gekühlt wurde, und gegen 35 Grm., wenn man das Kühlwasser auf niedrigerer Temperatur erhielt. Die letzte Art der Ausführung ist daher die vortheilhaftere. Dem Destillat setzt man etwas Potasche zu; das Oel wird dann von dem Wasser geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es beginnt gegen 90° zu sieden; die Siedetemperatur steigt allmähig bis 170° und noch höher, mit Hinneigung zur Constanz gegen 105° und dann wieder gegen 165° . Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen: bis 120° , 120 bis 160° und über 160° . Das Mengenverhältniß dieser Fractionen ist wechselnd, je nach der Art wie die Zersetzung geleitet wurde. Bei stürmischer

Reaction und geringer Ausbeute ist das Product verhältnißmäßig am reichsten an flüchtigeren Substanzen; die 25 Grm. Oel, welche erhalten werden, wenn die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, liefern etwa 10 bis 12 Grm. bis 120° siedenden Productes, während man davon kaum 10 Grm. erhält aus den 35 Grm. Oel, die bei niederer Temperatur gewonnen wurden. Was zwischen 120 und 160° übergeht ist immer nur wenig, und besteht offenbar aus einem Gemisch der unterhalb 120° und der oberhalb 160° siedenden Stoffe. Der bis 120° aufgefangene Theil enthält fast die ganze Menge des gebildeten Nitrils. Durch wiederholte Rectificationen, bei denen man das gegen 105° Uebergehende gesondert auffängt, erhält man eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zum Theil krystallinisch erstarrt. In der Art des Krystallisirens erinnert der Körper sehr an Tetramethylmethan. Durch Abgießen des flüssig gebliebenen Theiles gelang es, eine kleine Menge des krystallisirenden Körpers in ziemlich reinem Zustand zu gewinnen. Die Analysen gaben zwar noch keine befriedigenden Zahlen, doch kann kein Zweifel sein, daß dieser Körper tertiäres Butylcyanür oder Trimethylacetonitril ist.

Das so erhaltene Nitril hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, der etwas an bittere Mandeln erinnert und sich tief, fast in der Kehle fühlbar macht. Sein Schmelzpunkt scheint bei + 15 bis 16° zu liegen; der Siedepunkt wurde ziemlich constant bei 105 bis 106° gefunden. Es läßt sich entzünden, brennt lebhaft und mit stark leuchtender Flamme. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so geht es vollständig in Trimethyllessigsäure über.

Der gegen 165° siedende Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Formiamid des tertiären Butyls, entstanden

durch die Einwirkung des Wassers auf das Isonitril, welches ohne Zweifel neben dem Nitril gebildet wird. Zuerst glaubte ich, dafs dieses Isonitril in den flüchtigeren Antheilen des Rohproductes enthalten wäre. Als ich jedoch Proben der obigen drei Fractionen, jede für sich, mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung erhitzte, stellte sich heraus, dafs nur der höchstsiedende Theil (über 160°) viel Butylamin (mit tertiärem Butyl) liefert, während das bis 120° übergegangene fast gar keins und die mittlere Fraction (120 bis 160°) ziemlich wenig giebt. Dagegen erhält man aus dem höchstsiedenden Antheil keine Trimethyllessigsäure, aus den beiden anderen Fractionen aber etwa $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes.

Nach Hofmann werden die Formiamide der aromatischen Reihe durch concentrirte Salzsäure in Nitrile umgewandelt. Ich behandelte daher etwas von dem über 160° siedenden Product mit Salzsäure. Die Einwirkung beginnt sofort; es bildet sich eine krystallinische Masse, welche mit einem Oel gemengt ist. Um völliger Zersetzung sicher zu sein wurde das Ganze in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt. Nach vollendeter Reaction wurde Wasser zugesetzt bis zur völligen Lösung des Salzes. Das aufschwimmende Oel wurde abgehoben und mit Kalilauge behandelt; es löste sich zum größten Theil auf. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt. So wurde eine beträchtliche Menge von Trimethyllessigsäure erhalten, die ziemlich rein, obwohl stark gefärbt war; 3 Th. der oberhalb 160° siedenden Fraction gaben 1 Th. Trimethyllessigsäure. Die wässrige Lösung enthält Salmiak und salzsaures Butylamin. Wahrscheinlich also können die substituirten Formiamide aus der Reihe der Fettkörper wie die der aromatischen Reihe in Nitrile übergehen, die ihrerseits unter dem Einfluß der Chlorwasserstoffsäure sich in die entsprechenden Säuren verwandeln.

Mit der höchstsiedenden Flüssigkeit, die nach meiner Annahme das Formiamid enthält, stellte ich noch einen weiteren Versuch an; ich erhitzte dieselbe mit wasserfreier Phosphorsäure auf 160°; es trat zwar keine vollständige Umwandlung in Nitril ein, doch war der Geruch des letzteren nicht zu verkennen und durch Destillation konnte eine zwischen 100 und 120° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden. Hier-nach scheint die Umwandlung des substituirten Formiamids in Nitril auch durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorsäure-anhydrid möglich.

Wie dem auch sei, jedenfalls erschien es nach diesen Versuchen angezeigt, zur Darstellung von Trimethyl-essigsäure das gesammte ölige Rohproduct mit Salzsäure zu behandeln. Zweckmäfsig verfährt man in folgender Art: Man zersetzt Butyljodür durch Cyanquecksilbercyanalium unter Zusatz von Talkpulver und bei niederer Temperatur, destillirt mit Wasser, setzt dem öligen Destillationsproduct ungefähr sein gleiches Volum rauchender Salzsäure zu und erhitzt im zuge-schmolzenen Rohr unter zeitweisem Umschütteln mehrere Stunden bei 100°. Nach Beendigung der Reaction enthält das Rohr eine krystallinische Masse von Salmiak und salzsaurem Butylamin, getränkt mit einer wässerigen Lösung der gleichen Salze und einem Gel. Beim Oeffnen der Röhren entweicht etwas Gas. Auf Zusatz von Wasser lösen sich die Salze und das Oel steigt an die Oberfläche. Etwas Trimethyl-essigsäure bleibt in der wässerigen Salzlösung und kann daraus durch Destillation und Sättigen des Destillates mit schwefelsaurem Natron abgeschieden werden. Das Oel wird sodann mit Kali- oder Natronlauge behandelt, wobei es sich nicht vollständig löst; nachdem der ungelöste Theil abgehoben, wird die alka-lische Lösung filtrirt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, der das trimethyl-essigsäure Salz löst und etwas Chlormetall zurückläfst. Die

alkoholische Lösung wird abermals zur Trockne gebracht, das trockene Salz in wenig Wasser gelöst und durch Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, zersetzt. Die Trimethyllessigsäure scheidet sich an der Oberfläche ab; man trocknet sie zuerst über wasserfreiem schwefelsaurem Natron, danach mit Phosphorsäureanhydrid. Nach mehrmaliger Destillation erhält man sie farblos, ziemlich rein und sofort erstarrend. 100 Grm. tertiäres Butyljodür liefern so ungefähr 14 Grm. reine Säure, das ist etwa $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge. Eine bessere Ausbeute zu erzielen ist mir bis jetzt nicht gelungen; immerhin ist sie sehr viel befriedigender als die Ausbeute, die ich früher erhielt, als ich Cyanquecksilber ohne Cyankalium anwendete und das Product nur mit Kali zersetzte. Das beträchtliche Deficit kommt auf Rechnung der braunen harzigen Stoffe, der Kohlenwasserstoffe und des Butylamins. Die Kohlenwasserstoffe gehen bei der Destillation mit über und kommen zum Vorschein, wenn das Oel nach dem Erhitzen mit Salzsäure mit Aetzlauge behandelt wird; es bleibt dann immer ein ziemlich beträchtlicher Theil ungelöst. Vielleicht gelingt es doch noch, durch neue Abänderungen der beschriebenen Methode eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Im Besitz einer ziemlich beträchtlichen Menge von Trimethyllessigsäure und einer immerhin befriedigenden Methode zu ihrer Darstellung gedenke ich nun diese Säure ausführlicher und genauer zu untersuchen. Für den Augenblick bemerke ich nur, dafs der Siedepunkt, wie ich ihn früher angegeben habe, sich uncorrectirt versteht. Der wahre Siedepunkt liegt 2 bis 3° höher, wie ich jetzt mich überzeugen konnte, da die gröfsere Menge von Substanz gestattete, bei der Destillation den Quecksilberfaden ganz in den Dampf der siedenden Flüssigkeit einzutauchen. Genauere Bestimmungen

des Siedepunktes und der übrigen Eigenschaften der Trimethyllessigsäure muß ich jedoch vertagen, bis ich eine genügende Menge in vollkommen reinem Zustand dargestellt haben werde.

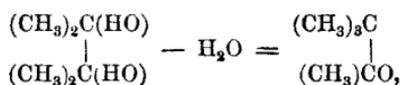
Von der Trimethyllessigsäure ausgehend denke ich den entsprechenden primären Amylalkohol (trimethylirten Aethylalkohol) darstellen zu können; desgleichen den pentamethylirten Aethylalkohol, einen der isomeren tertiären Heptylalkohole. Auch werde ich versuchen zu dem Methylbutylketon, mit tertiärem Butyl, zu gelangen, und ich erwarte nach den neueren Untersuchungen von Friedel und Silva, daß dieses Keton sich als identisch mit Pinacolin herausstellen wird.

Durch Oxydation von Pinacolalkohol, bereitet durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu einem Molecul Pinacolin, haben bekanntlich Friedel und Silva neben Pinacolin eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung der Valeriansäure erhalten; bei der Oxydation des Pinacons bildet sich diese Säure nicht. Hieraus schloffen die beiden Chemiker, gestützt auf die chemische Structur, welche sie für das Pinacolin annehmen, daß die fragliche Säure von ganz eigenthümlicher Structur sei, daß sie nämlich die Carboxylgruppe nicht enthalte; zugleich erscheint ihnen, da sie den Pinacolalkohol für einen tertiären Alkohol ansprechen, jene Oxydation als Beweis, daß doch auch die tertiären Alkohole durch Oxydation manchmal in Körper umgewandelt werden können, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie der Alkohol selbst. — Ich bin der Meinung, daß die Resultate von Friedel und Silva sich ohne diese Hypothesen erklären lassen und daß ihre krystallinische Säure nichts anderes ist als Trimethyllessigsäure. Hiermit stimmen die Eigenschaften, welche

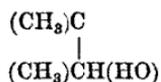
Friedel und Silva an ihrer Säure gefunden haben, ziemlich gut überein; der Siedepunkt ist der gleiche wie der der Trimethyleessigsäure; den Schmelzpunkt ihrer Säure geben Friedel und Silva zwar zu 26° an, während ich für die Trimethyleessigsäure 34 bis 35° gefunden habe; ich konnte mich jedoch wiederholt überzeugen, dafs selbst kleine Mengen von Verunreinigungen den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigen; schon durch einen geringen Wassergehalt z. B. wird die Trimethyleessigsäure viel leichter schmelzbar und so wie sie aus dem rohen Salz durch Schwefelsäure abgeschieden wird, bleibt sie sogar in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; sie erstarrt jedoch sofort beim Uebergehen, wenn sie nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wird.

Zur Vergleichung der Trimethyleessigsäure mit der Säure von Friedel und Silva habe ich die Löslichkeit der ersteren bestimmt und Proben einiger Salze dargestellt. Die Menge Säure, welche von Wasser bei längerem Schütteln mit überschüssiger Säure aufgenommen wird, bestimmte ich alkalimetrisch: 1 Th. Säure braucht 40 Th. Wasser von 20° zur Lösung; Friedel und Silva geben an 45,5 Th. Wasser für 1 Th. Säure bei der gleichen Temperatur. Die Eigenschaften der Salze, die ich darstellte, stimmen vollständig mit den Angaben jener Chemiker überein. Das Zink- und Kupfersalz wurden durch Fällung erhalten, beide sind nur wenig löslich. Das Zinksalz ist ein weifses krystallinisches Pulver, das sich fettig anfühlt und aussieht wie gepulverter Talk; das Kupfersalz wird als pulveriger Niederschlag erhalten von lebhafter, schön grünlichblauer Farbe; das Natronsalz krystallisirt in flachen Prismen und ist in Alkohol leicht löslich.

Die Bildung von Trimethyllessigsäure bei der Oxydation des Pinacolins wird leicht verständlich, wenn das Pinacolin mit dem oben erwähnten Methylbutylketon identisch ist; ihr Entstehen erscheint dann als eine secundäre Reaction, ganz analog der Bildung von Isobuttersäure bei der Oxydation des Trimethylcarbinols. Betrachtet man das Pinacolin als Methylbutylketon $\text{CH}_3\text{-CO-C}(\text{CH}_3)_3$ (tetramethylirten Acetaldehyd), so erklärt sich seine Bildung aus dem Pinacon (Tetramethylglycol) durch folgende Gleichung :



ganz analog wie Aldehyd aus Aethylenglycol entsteht. Der Pinacolalkohol muß hiernach als secundärer Alkohol angesehen werden, von der Structur :



und sein Verhalten bei der Oxydation wäre ganz regelmäfsig.

Ich schliesse in der Hoffnung, dafs Friedel und Silva ihre Säure mit der Trimethyllessigsäure vergleichen werden.

