

Gefunden	Berechnet	Berechnet
	für 1 Base + 3 Säure dissociirt	für 1 Base + 3 Säure nicht dissociirt
2.6	2.6	10.4 pCt.

Wie in allen beschriebenen Fällen findet demnach auch hier bei der Vergasung eine Zerlegung in die Componenten statt.

Aus meinen Versuchen folgt demnach, dass Pyridin, Picolin und Triäthylamin sich mit den Säuren der Essigsäurereihe zu bestimmten Verbindungen vereinigen. Dieselben bilden Flüssigkeiten vom constanten Siedepunkte, jedoch ist die Destillation derselben keine normale, da bei der Vergasung Dissociation eintritt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 247. S. Reformatzky:

##### Zur Kenntniss der Trimethylelessigsäure.

(Eingegangen am 24. Mai.)

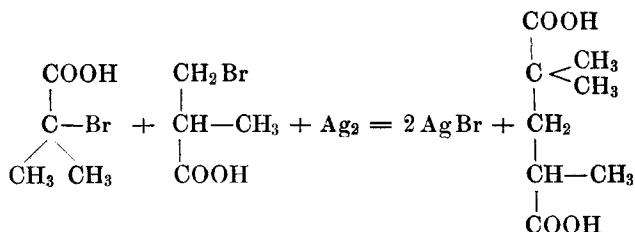
Vor einiger Zeit haben V. Meyer und K. Auwers<sup>1)</sup> gezeigt, dass die beiden isomeren Säuren von der Formel  $C_8H_{14}O_4$ , welche Hell<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von molecularem Silber auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester erhalten hatte, verschiedene Structur besitzen. Während die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure als Tetramethylbernsteinsäure erkannt wurde, ergab sich für die nicht flüchtige Säure mit hoher Wahrscheinlichkeit die Constitution einer  $\alpha$ -Trimethylglutarsäure. Die erstere Verbindung ist das normale Product der erwähnten Reaction, aber auch die Entstehung der isomeren Säure lässt sich unschwer begreifen. Hell hat nämlich nachgewiesen, dass bei jenem Process ein Theil der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure in Methakrylsäure und Bromwasserstoff zerfällt, welche ihrerseits nach den Versuchen von Fittig und Engelhorn<sup>3)</sup> sich zu  $\beta$ -Bromisobuttersäure vereinigen. Neben der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure wird also bei der Reaction auch die  $\beta$ -Verbindung zugegen sein; ein Gemisch beider

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 293.

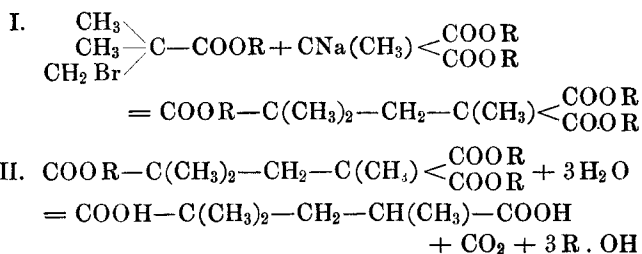
<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 2229.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm., 200, 65.

Säuren wird aber bei der Behandlung mit Silber  $\alpha$ -Trimethylglutarsäure liefern, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Um die Constitution der erwähnten Säure ganz sicher zu stellen, schien es erwünscht, dieselbe auf directem Wege synthetisch darzustellen. Für eine solche Synthese der  $\alpha$ -Trimethylglutarsäure konnte die Einwirkung von Monobromtrimethyleessigsäureester auf Natriummonomethylmalonsäureester geeignet erscheinen, da der so entstandene Tricarbonsäureester durch Verseifung und Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure die gewünschte Säure liefern soll:



Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer und im Einverständniss mit Hrn. Prof. Hell, welcher gleichfalls mit dem Studium der Trimethylessigsäure beschäftigt war, habe ich versucht, die skizzierte Synthese durchzuführen.

Meine erste Aufgabe war, die noch nicht bekannte Monobrom-trimethylelessigsäure darzustellen. Hierbei stellte sich indessen heraus, dass die Trimethylelessigsäure überhaupt nicht ohne Zersetzung bromirbar ist. Dies Resultat erscheint von Interesse in Rücksicht auf die wichtigen Untersuchungen über die Structurbestimmung aliphatischer Säuren durch Bromirung, mit welchen Auwers und seine Mitarbeiter zur Zeit im hiesigen Laboratorium beschäftigt sind. Zwar musste man vermuthen, dass die Bromirung weit schwieriger von Statten gehen werde, als bei Säuren, welche  $\alpha$ -Wasserstoffatome enthalten. Dass sie aber überhaupt nicht ohne Kohlensäureabspaltung erfolge, war nicht vorauszusehen, lässt aber die Bromirung als eine Methode für Ermittlung von  $\alpha$ -Wasserstoffatomen in besonders günstigem Lichte erscheinen.

Die Aufgabe, welche ich mir bei dieser Untersuchung gestellt hatte, konnte so noch nicht erreicht werden. Aber das Ergebniss der Versuche über die Bromirung der Trimethylelessigsäure möchte ich im Folgenden kurz mittheilen.

Die Trimethylelessigsäure wurde nach der Methode von Friedel und Silva<sup>1)</sup> in folgender Weise gewonnen.

20 g Pinakonhydrat wurden unter Erwärmen in etwa 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung am Rückflusskühler 1—1½ Stunden im schwachen Sieden erhalten. Hierbei sammelte sich das gebildete Pinakolin als ein gelbliches Oel an der Oberfläche. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurden sofort 35 g gepulvertes Kaliumbichromat und 60 g mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Die Oxydation begann sofort, was sich durch Veränderung der Farbe der Lösung, sowie durch die Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen gab. Das Gemisch wurde unter Rückfluss 3—5 Stunden zum schwachen Sieden erwärmt, darauf die grüne Flüssigkeit mit dem halben Volumen Wasser versetzt und das Oxydationsproduct so lange destillirt, bis die Schwefelsäure zu verdampfen begann. Das Destillat wurde mit Soda gesättigt und nachher mit Aether extrahirt, welcher jedesmal eine kleine Menge (etwa 2 g) nicht oxydirten Pinakolins aufnahm. Die alkalische Lösung wurde nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise erhielt ich 5—6 g roher Trimethylelessigsäure, welche ich zunächst für die Versuche als rein genug erachtete und daher der Bromirung unterwarf.

#### Bromirungs-Versuche.

Versuch I. Die Bromirung wurde nach Volhard<sup>2)</sup> ausgeführt.

Zu einem Gemisch von 5 g Trimethylelessigsäure mit 0.6 g rothen Phosphors liess man 12 g Brom hinzutropfen. Am Anfang war eine heftige, von Feuererscheinung begleitete Einwirkung wahrnehmbar; gegen Schluss war die Reaction schwächer. Das Gemisch wurde darauf 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Brom verschwunden war. Sodann wurde der Inhalt des Kolbens vorsichtig in absoluten Alkohol eingetragen. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein dunkelbraunes Oel ab, welches mit Soda gewaschen, getrennt und über Calciumchlorid getrocknet wurde. Bei der Destillation ging der grösste Theil zwischen 125°—158° über, wobei Entwicklung von Bromwasserstoff stattfand.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1873, 48.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 243, 170.

Eine Bestimmung des Bromgehalts dieser Fraction lieferte folgendes Resultat:

0.2805 g Substanz gaben 0.1608 g Bromsilber = 24.38 pCt. Brom.

Das erhaltene Product erinnerte in seinen Eigenschaften, zumal dem Geruche, so sehr an gebromten Essigäther, dass der Verdacht nahe lag, die angewandte Trimethylessigsäure sei mit Essigsäure verunreinigt gewesen. Dies war in der That der Fall. Während ich nämlich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien die Arbeit von Glücksmann<sup>1)</sup> über die Oxydation des Pinakolins, welcher zeigte, dass dabei Trimethylbrenztraubensäure, Essigsäure und Trimethylessigsäure entsteht. Es musste also zunächst die rohe Trimethylessigsäure gereinigt werden. Das geschah durch Fractioniren. Ich gewann dieselbe in Gestalt eines bei 155°—163° übergehenden Liquidums, welches bei Zimmertemperatur grösstentheils zu Krystallen erstarrte.

Um festzustellen, dass die erhaltene Säure wirklich Trimethylessigsäure war, habe ich deren Silbersalz analysirt. Dasselbe wurde durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt und krystallisirte beim Erkalten der heissen Lösung in dünnen, glänzenden Blättchen.

0.2570 g Silbersalz gaben 0.1320 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9O_2Ag$
Ag	51.36	51.67 pCt.

Die so erhaltene Säure setzte der Einwirkung von Brom den grössten Widerstand entgegen. Beim Bromiren mit Phosphor und Brom nach der Volhard'schen Methode und Eintragen des Productes in Alkohol gewann ich ein Oel, das zum grössten Theil aus Trimethylessigester bestand, ausserdem waren inconstant siedende Producte entstanden, welche theils niedriger theils höher kochten, keinenfalls aber gebromten Trimethylessigester enthielten. Denn die kleinen Mengen höher siedender bromhaltiger Producte waren überhaupt keine Ester, sondern gebromte Kohlenwasserstoffe, da sie bei dem Versuche, sie durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zu verseifen, keine organische Säure lieferten.

Da bei allen Versuchen die Reaction complicirt verlaufen war, habe ich, um nicht mit Brom und Phosphor zu arbeiten, das reine Chlorid der Trimethylessigsäure dargestellt und zu bromiren versucht. Das Chlorid  $(CH_3)_3C-COCl$  bereitete ich mir aus der reinen Säure mittelst Phosphortrichlorid. Es siedete bei 100°—110°.

Zu 3.3 g des Chlorids wurden 4.7 g Brom hinzugefügt, wobei eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff stattfand. Die Mischung wurde zunächst 4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. X, 770.

Da das Brom noch nicht völlig verbraucht war, wurde die Röhre weitere 3 Stunden auf  $115^{\circ}$  erwärmt; indessen war auch jetzt noch nicht alles Brom verschwunden. Die Röhre wurde geöffnet — wobei eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgte —, wieder zugeschmolzen und nochmals 5 Stunden lang auf  $135^{\circ}$  erhitzt. Der Inhalt der Röhre hatte sich jetzt gebräunt, und freies Brom war nicht mehr wahrzunehmen. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Sodalösung gewaschen; dabei ging ein Theil in Lösung, während etwa zwei Drittel ungelöst blieben. Dieser letztere Antheil wurde nach sorgfältiger Trocknung der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Substanz grösstentheils zwischen  $130^{\circ}$ — $150^{\circ}$  überdestillirte. Das Product war wiederum eine Mischung von gebromten Kohlenwasserstoffen, da es weder für sich in Alkalien löslich war, noch beim Verseifen mit Bromwasserstoffsäure eine organische Säure lieferte.

Das in der Soda aufgelöste Product wurde durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Geruche zu urtheilen, konnte man diese Substanz als Trimethyleessigsäure ansprechen, doch enthielt sie ein wenig eines bromhaltigen Oeles beigemischt. Eine Bestimmung des Bromgehalts ergab folgendes Resultat:

0.2105 g Substanz gaben 0.0109 g Bromsilber = 2.13 pCt. Brom.

Aus diesen Versuchen folgt, dass weder die Trimethyleessigsäure, noch ihr Chlorid unter den beschriebenen Bedingungen durch Brom in Substitutionsproducte übergeführt werden können. Die Säure zerfällt direct — das Chlorid in nicht glatter Weise — unter Abspaltung kohlenstoffhaltiger Reste, in Kohlenwasserstoff — vermuthlich Butylen bezw. Homologe — welche als Bromverbindungen gefunden werden. Weitere Untersuchungen werden zu entscheiden haben, ob, wie es wahrscheinlich ist, alle Säuren, welche kein  $\alpha$ -Wasserstoffatom enthalten, sich ähnlich verhalten. Die zweite bisher in dieser Richtung untersuchte Säure, die Tetramethylbernsteinsäure, hat sich bekanntlich auch als nicht bromirbar erwiesen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.