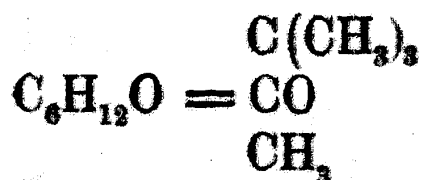


A
 $\frac{9}{21}$ Avril 1874.

**Sur la structure chimique de la pinacoline. Par
M. A. Boutlerow.**

Il y environ un an, j'ai exprimé l'opinion que la pinacoline n'était autre chose que l'acétone méthylpseudo-butylique, renfermant le butyle tertiaire:



Cette opinion s'appuyait sur l'identité de mon acide triméthylacétique et de l'acide pivalique de M. Friedel, identité qui m'a paru très probable alors et qui est mise hors de doute maintenant. La transformation de la pinacoline en alcool pinacolique découvert par M. Friedel, présentant les propriétés d'un alcool secondaire plutôt que celles d'un alcool tertiaire et non-identique au diméthylpseudopropylcarbinol de M. Prianičnikow, m'a paru confirmer cette manière de voir. M. Friedel a préféré de son côté d'envisager la pinacoline comme l'oxyde d'éthylène tétraméthylé $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} > \text{O}$ et d'admettre — dans le cas où l'acide tri-

A

méthylacétique eût été trouvé identique à l'acide pivalique — que la transformation moléculaire (transposition d'un groupe méthylque) a lieu lors de l'oxydation de la pinacoline et non pendant les réactions antérieures, qui servent à préparer ce corps en partant de l'acétone ordinaire. M. Friedel pensa de pouvoir s'appuyer, entre autres, sur la production d'un même chlorure $C_6H_{12}Cl_2$ au moyen de la pinacone ainsi qu'au moyen de la pinacoline, et crut devoir attribuer à

ce chlorure la formule $\begin{matrix} C(CH_3)_2Cl \\ C(CH_3)_2Cl \end{matrix}$. La structure de ce

chlorure et de la pinacone elle-même étant loin d'être rigoureusement connue, je n'ai pas pu attribuer beaucoup de force à l'objection de M. Friedel. Il m'a paru très probable que la structure du chlorure en

question pouvait être exprimée par la formule $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{matrix}$,

et que, si la pinacone possède en effet la structure $\begin{matrix} C(CH_3)_2HO \\ C(CH_3)_2HO \end{matrix}$ (et non $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)(HO)_2 \end{matrix}$), la production de ce chlorure peut tout de même être aisément expliquée. Il est naturel d'admettre que la pinacone, ayant la capacité de perdre facilement les éléments d'une molécule d'eau, se transforme d'abord en pinacoline et que la formation de chlorure en question a lieu aux dépens de cette dernière substance.

Quoiqu'il en soit, le chlorure de triméthylacétyle, que j'ai préparé et que je viens de décrire dans mon mémoire sur l'acide triméthylacétique et ses dérivés, me fournissait le moyen de trancher la question par la

voie expérimentale, en préparant l'acétone CO
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 CH_3

synthétiquement et en la comparant à la pinacoline provenant de l'acétone ordinaire. J'ai réalisé cette synthèse, et ses résultats sont venus confirmer ma manière de voir: l'acétone obtenue n'est en effet autre chose que la pinacoline. Je crois pouvoir espérer que ces résultats mettent hors de doute la structure chimique de la pinacoline et lui font attribuer la for-

$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
mule CO
 CH_3

Le chlorure de triméthylacétyle agit sur le zinc-méthyle d'une manière assez énergique. 1 mol. de ce chlorure a été ajouté peu à peu à 2 mol. de la dernière substance; on a effectué le mélange dans une fiole spacieuse plongée dans de l'eau froide et agitée pendant tout le temps où se faisait l'addition. Le mélange obtenu presque incolore a été décomposé immédiatement après, en y ajoutant de la neige et de l'eau par petites portions. La plus grande partie de l'hydrate d'oxyde de zinc étant dissoute par l'addition de l'acide chlorhydrique, on a distillé le liquide et l'on a recueilli l'eau et le produit huileux incolore qui surnage dans le récipient. L'acétone nouvelle ainsi obtenue a été séparée, desséchée sur du carbonate de potasse et agitée ensuite avec un peu d'anhydride phosphorique qui ne l'attaque pas à la température ordinaire.

La pinacoline préparée en partant de l'acétone ordinaire a été traitée d'autre part aussi à plusieurs reprises par de l'anhydride phosphorique. L'anhy-