

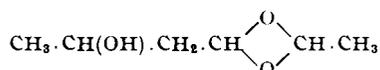
## 26. Ernst Hanschke: Zur Kenntnis des Aldols. Über eine Verbindung aus Aldol und Acetaldehyd.

(Aus d. Laborat. d. Buna-Werke G. m. b. H.  
(Eingegangen am 28. Dezember 1942.)

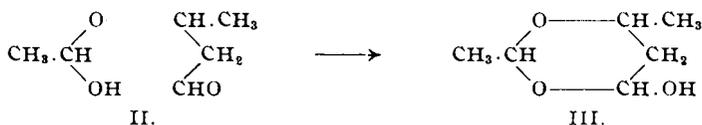
Bei der Herstellung des Aldols durch Kondensation von Acetaldehyd erhält man ein Reaktionsprodukt mit etwa 50–60% d. Th. an Aldol. Der Rest besteht aus nicht kondensiertem Acetaldehyd neben nur geringen Mengen Crotonaldehyd und höhermolekularen Kondensationsprodukten, sofern man bei niederen Temperaturen arbeitet. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erzielt man keine Steigerung der Aldolausbeute, sondern eine wesentliche Vermehrung der höhermolekularen Produkte.

Es gelingt nun nicht ohne weiteres, aus einer durch Kondensation von Acetaldehyd erhaltenen Reaktionsmischung durch Abtreiben des Acetaldehyds, etwa bei einem Unterdruck von 15 mm und Temperaturen bis zu 50°, ein acetaldehydfreies hochprozentiges Aldol zu gewinnen, sondern erst bei der Destillation des Aldols (Sdp.<sub>16</sub> 77°) selbst wird der Acetaldehyd restlos abgespalten.

Schon H. Hibbert<sup>1)</sup> nahm an, daß Aldol mit Acetaldehyd eine Verbindung eingeht und daher die Aldolausbeute bei 66% d. Th. ihre Grenze hat. In Anlehnung an die Formulierung von P. C. Freer<sup>2)</sup>, welcher aus Acetaldehyd, Natrium und Benzoylchlorid in Äther das Benzoat einer Aldol-acetaldehyd-Verbindung erhalten hat, stellte er folgende Konstitution auf:



Später schlug E. A. Schilow<sup>3)</sup> eine cyclische halbacetalartige Formulierung nach III vor, die sich durch Annahme des Zwischenproduktes II leicht erklären läßt. Irgendwelche Beweise für das Bestehen der Verbindung III hat Schilow jedoch nicht erbracht.



In der vorliegenden Arbeit konnte nun bewiesen werden, daß die Aldol-acetaldehyd-Verbindung tatsächlich die Konstitution III hat.

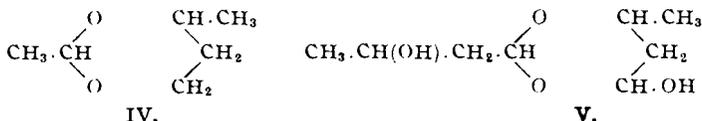
Aus einem Kondensationsprodukt von Acetaldehyd, das etwa 51% Aldol und 47% Acetaldehyd enthielt, wurde mittels Essigsäureanhydrids in Pyridin ein Acetat vom Sdp.<sub>11</sub> 85–86° isoliert, dessen Analyse auf das Acetat einer Verbindung aus je einem Mol. Aldol und Acetaldehyd stimmte. Die Ausbeute betrug 83.5% d. Th., berechnet auf Aldol. In gleicher Weise wurde das Benzoat vom Schmp. 90–91°, das bereits P. C. Freer auf anderem Wege erhalten hatte, hergestellt.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1760 [1915].

<sup>2)</sup> A. **293**, 326 [1896].

<sup>3)</sup> C. **1935** II, 2879.

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Acetat der Hydrierung mit Wasserstoff an Pd-Mohr bei Zimmertemperatur unterworfen, ein Verfahren, das M. Bergmann und Mitarbeiter<sup>4)</sup> u. a. beim Paraldoldiacetat anwandten. Hierbei wird die Oxyacetyl-Gruppe leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht. Aus dem Aldol-acetaldehyd-acetat wurde auf diesem Wege Acetaldehyd-butandiol-(1.3)-acetal (IV) erhalten, dessen Siedepunkt und Brechungsindex mit einem aus Acetaldehyd und Butandiol-(1.3) synthetisch hergestellten Präparat übereinstimmen. Somit kommt der Aldol-acetaldehyd-Verbindung die Konstitution III zu. Sie ist analog gebaut wie Paraldol (V), dessen Konstitution von E. Späth<sup>5)</sup> sichergestellt worden ist.



Bei der Aufarbeitung des aus Rohaldol erhaltenen Acetats, das fast einheitlich siedet, konnte weder Aldolacetat noch Paraldoldiacetat (Sdp.<sub>11</sub> 76° bzw. Sdp.<sub>11</sub> 152°<sup>6)</sup>) nachgewiesen werden. Im Rohaldol liegt also das gesamte Aldol als cyclisches Acetaldehyd-halbacetal vor, welches erst bei der Destillation des Aldols restlos in seine Komponenten zerfällt.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1) Acetat des Aldol-acetaldehyd-acetals.

300 g Rohaldol von der Zusammensetzung<sup>7)</sup> 50.2% Aldol, 47.4% Acetaldehyd, 0.5% Crotonaldehyd, 0.6% höhere Kondensationsprodukte (= Rückstand), 1.3% Wasser, wurden mit einer Mischung von 210 g Essigsäureanhydrid und 150 g Pyridin allmählich versetzt, so daß die Temperatur nicht über 20—25° stieg. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde die Mischung mit Äther verdünnt, wiederholt mit Kochsalzlösung ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers wurde im Vak. fraktioniert (Widmer-Spirale). Nach einem kleinen Vorlauf von Pyridin wurden folgende Fraktionen erhalten:

- 247 g Sdp.<sub>1.5</sub> 75—78° Reinacetat ( $n_D^{20}$  1.4308),
- 3 g Sdp.<sub>0.9</sub> um 100° ( $n_D^{20}$  1.4410),
- 1 g Sdp.<sub>0.9</sub> 100—140° ( $n_D^{20}$  1.4460),
- 2 g Rückstand.

Die Ausbeute an Reinacetat beträgt 83.5% d. Th. (ber. 296 g). Paraldoldiacetat (Sdp.<sub>11</sub> 152; Sdp.<sub>0.01</sub> 115°;  $n_D^{20}$  1.4425) könnte höchstens in der Fraktion 100—140° (1 g) vorhanden sein. Der Rückstand liegt bereits im Rohaldol vor, hier sicherlich als Acetylderivat.

In ähnlicher Weise wie zuvor wurde mittels Benzoylchlorids das Benzooat des Aldol-acetaldehyd-acetals erhalten. Aus Methanol umkrystallisiert, schmolz es bei 90—91° (Freer: Schmp. 86—87°).

<sup>4)</sup> M. Bergmann, A. Miekeley u. E. v. Lippmann, B. **62**, 1467 [1929].

<sup>5)</sup> E. Späth u. H. Schmid, B. **74**, 859 [1941].

<sup>6)</sup> M. Bergmann u. E. Kann, A. **438**, 278 [1924].

<sup>7)</sup> Das Rohprodukt kann durch Hydrierung und fraktionierte Destillation der erhaltenen Alkohole analysiert werden.

Acetat: 18.17, 21.73 mg Sbst.: 36.58, 43.89 mg CO<sub>2</sub>, 12.73, 15.37 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 55.15, H 8.05. Gef. C 54.91, 55.09, H 7.83, 7.91.

Mol.-Gew. (Gefrierpunktniedrigung in Benzol): Ber. 174, gef. 168.

Acetalspaltung (Oximierung des Acetaldehyds mit NH<sub>2</sub>.OH, HCl und Titration der freigewordenen Salzsäure).

Ber. CH<sub>3</sub>.CHO 25.15. Gef. CH<sub>3</sub>.CHO 24.50.

Benzoat: 22.31, 26.82 mg Sbst.: 54.25, 65.36 mg CO<sub>2</sub>, 13.64, 16.69 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.10, H 6.71. Gef. C 66.32, 66.46, H 6.84, 6.96.

Acetalspaltung (Bestimmung wie zuvor).

Ber. CH<sub>3</sub>.CHO 18.6. Gef. CH<sub>3</sub>.CHO 17.3.

2) Hydrierung des Acetats: 40 g Acetat wurden in 55 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1.3 g Pd-Mohr hydriert. Nach 7 Stdn. waren 4.8 l (ber. 5.5) Wasserstoff bei Zimmertemperatur aufgenommen worden. Innerhalb weiterer Stunden wurde fast kein H<sub>2</sub> mehr verbraucht. Die Aufarbeitung ergab neben 3 g unverändertem Acetat 18 g = 77% d. Th. Butandiol-acetal vom Sdp. 115—120°. Nach nochmaliger Destillation wurden 11 g reines Produkt vom Sdp. 117—118° und n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4140 erhalten. Beide Werte stimmten mit einem aus Acetaldehyd und Butandiol-(1.3) synthetisch hergestellten Präparat überein.

Butandiol-(1.3)-acetaldehyd-acetal.

12.62, 29.34 mg Sbst.: 28.66, 66.77 mg CO<sub>2</sub>, 11.07, 25.83 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.07, H 10.34. Gef. C 61.94, 62.07, H 9.81, 9.84.