

148. Zur Disproportionierung aliphatischer Aldehyde

von M. Häusermann.

(11. V. 51.)

I. Gesättigte aliphatische, α -monoalkylierte Aldehyde.

Bekanntlich disproportionieren aromatische und andere Aldehyde, die kein α -Wasserstoffatom enthalten, in Gegenwart starker Alkalien nach Cannizzaro zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren. Obwohl der Mechanismus dieser Reaktion auch heute noch nicht eindeutig feststeht, muss auf Grund der Konstitution der die Cannizzarisierung eingehenden Aldehyde angenommen werden, dass nur die CHO-Gruppen der zwei Aldehydmolekülen daran beteiligt sind.

Aliphatische Aldehyde der Konstitution RR'CH—CHO können demgegenüber die Aldolkondensation geben, welche für niedrigmolekulare Aldehyde ($C < \text{ca. } 6$) bedeutend schneller verläuft als die Cannizzarisation. Daher gelang die quantitative Disproportionierung solcher Aldehyde bisher nur selten. So wurde z. B. der Isobutyraldehyd mit Bariumhydroxyd-Lösung bei 150° , „in guter Ausbeute“ zu Isobutylalkohol und Isobuttersäure umgesetzt¹⁾. Mit Aldehyden von höherem Molekulargewicht ($C > \text{ca. } 6$) verlaufen dagegen sowohl die Aldolkondensation wie die Disproportionierung bei ca. 100° äußerst träge. Aus diesen Gründen gilt heute noch vorwiegend die Ansicht, dass sich die Reaktion von Cannizzaro nur auf jene Aldehyde mit zufriedenstellenden Ausbeuten anwenden lasse, die kein α -Wasserstoffatom enthalten²⁾.

Am Beispiel des Isobutyraldehyds (Ia), 2-Methyl-n-pantanals (Ib) und 2-Äthyl-n-hexanals (Ic) konnten wir nun zeigen, dass auch gesättigte aliphatische Aldehyde, die noch ein α -Wasserstoffatom enthalten, quantitativ zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren disproportionieren, wenn sie bei ca. 200° mit wässriger Natronlauge behandelt werden.

Bei tieferer Temperatur (100 – 110°) gelang die Disproportionierung von 2-Äthyl-hexanal (Ic) mit 33-proz. Natronlauge nur teilweise, indem nach einer Einwirkungsduer von $4\frac{1}{2}$ Stunden ca. 50% des Aldehyds zurückgewonnen wurde und man nur ca. 15% 2-Äthylhexanol (IIc) und 20% 2-Äthyl-capronsäure (IIIc) erhielt.

Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur war es aber möglich, die Disproportionierung quantitativ zu gestalten.

¹⁾ Lederer, M. 22, 536 (1901).

²⁾ Diese Feststellung gilt nicht für die enzymkatalysierte Disproportionierung und die Reaktion von Tischtschenko.

Zu diesem Zweck wurden Ia, bzw. Ib und Ic, in einem Autoklaven während 4 Stunden bei ca. 200° mit 25—50-proz. Natronlauge geschüttelt¹⁾. Dabei entstanden quantitativ und in hoher Reinheit die entsprechenden Alkohole Isobutylalkohol (IIa), 2-Methylpentanol (IIb) und 2-Äthyl-hexanol (IIc) und die Säuren Isobuttersäure (IIIa), 2-Methylvaleriansäure (IIIb) und 2-Äthyl-capronsäure (IIIc).

Ein exaktes Einhalten der Temperatur war nicht notwendig. Es genügte, zwischen 150 und 200° zu arbeiten. Unter 150° entstanden höhersiedende Kondensationsprodukte, während über 200° die Oxydation des Alkohols zur Säure, unter Freiwerden von Wasserstoff, einsetzte. Desgleichen war die Konzentration der Natronlauge nicht von Bedeutung; mit 25-proz. Lauge verlief die Reaktion ebenso glatt wie mit 50-proz.

Versuche, 2-Äthyl-hexanal mit andern Alkalien zu disproportio-nieren, ergaben nur schlechte Ausbeuten (Tab. 1). Während Calciumhydroxyd und Kaliumcarbonat nur eine teilweise Umsetzung des Aldehyds ermöglichen, wurde beim Versuch mit Natriumäthylat kein Aldehyd mehr zurückgewonnen, dagegen bildeten sich erwartungsgemäss beträchtliche Mengen höhersiedender Kondensationsprodukte. (Da kein freies Alkalihydroxyd zugegen war, konnte auch keine eigentliche Cannizzaro-Reaktion stattfinden; dagegen muss daraus, dass mehr Alkohol als Säure erhalten wurde, geschlossen werden, dass eine Reduktion des Aldehyds durch das Natriumäthylat stattgefunden habe.)

Tabelle 1²⁾.

Disproportionierung von 2-Äthyl-hexanal mit Ca(OH)₂, K₂CO₃ und NaOC₂H₅

Alkali	Temp.	Dauer	Ic zurück- gewonnen	IIc	IIIc	Andere Produkte ³⁾
Ca(OH) ₂ (50 g CaO, 90 g Ic, 250 cm ³ H ₂ O)	215—240°	2½ h	63%	5%	15%	10%
K ₂ CO ₃ 214 g (100 g Ic, 180 cm ³ H ₂ O)	210—225°	3½ h	78%	5%	nicht bestimmt	8%
NaOC ₂ H ₅ (18 g Na, 100 g Ic, 215 g abs. Alk.)	190—210°	3 h	0%	40%	20%	32%

Ergänzungshalber sei noch darauf hingewiesen, dass auch der Paraformaldehyd mit 50-proz. Natronlauge bei 200° quantitativ zu Methanol und Ameisensäure disproportionierte.

Es stellte sich die Frage nach dem Reaktionsmechanismus dieser Disproportionierungen. Was den Isobutyraldehyd betraf, so bestand

¹⁾ Wir verwendeten auf 1 Mol. Aldehyd stets 1 Mol. Natriumhydroxyd, d. h. die doppelte der für eine Disproportionierung notwendigen Menge. Trotzdem wurde aber nur die Hälfte der angesetzten Lauge verbraucht; eine Oxydation zur Säure unter Freiwerden von Wasserstoff fand also bei 200° erst in geringem Umfang statt.

²⁾ Nach Versuchen, die in unserem Institut durchgeführt wurden.

³⁾ Die Aufarbeitungsverluste sind nicht berücksichtigt.

kein Zweifel, dass vor der Dismutation eine Aldolkondensation stattfand.

Es sei auf die Literatur über die Kondensationsreaktionen des Isobutyraldehyds in alkalischem Medium verwiesen¹⁾.

Bei unseren Versuchen mit Isobutyraldehyd war es notwendig, die Lauge unter starkem Kühlen zum Aldehyd zu geben, da sonst ein stürmisches Aufsieden erfolgte; offenbar bildete sich dabei Isobutyryl-aladol oder -aldoxan. Ausserdem isolierten wir bei einem Versuch der Disproportionierung von Isobutyraldehyd unter milderen Temperaturbedingungen 26% reines 2,2,4-Trimethyl-pentan-1,3-diol (IV), das sich wahrscheinlich durch Verseifung des Isobuttersäureesters V gebildet hatte.

Man konnte daher annehmen, dass folgende Verbindungen potentielle Zwischenprodukte der Dismutation des Isobutyraldehyds seien: Der Mono-isobuttersäureester des 2,2,4-Trimethyl-pentan-1,3-diols (V), der 3-Oxy-2,2,4-trimethyl-valeriansäure-isobutylester (VI) und das Isobutyryl-aldoxan (VII). Ein Gemisch, das ca. 51% V, 28% VI und 21% VII enthielt²⁾, wurde einer Behandlung mit Natronlauge unterworfen, die genau derjenigen entsprach, die wir auf den Isobutyraldehyd angewandt hatten. Aus dem Reaktionsgemisch isolierten wir neben ca. 7% nicht identifizierten Nebenprodukten (wahrscheinlich von im Ausgangsgemisch enthaltenen Verunreinigungen herrührend) ausschliesslich Isobutylalkohol und Isobuttersäure in nahezu äquivalenten Mengen. Es hatte also eine Spaltung der Kohlenstoffkette von V, VI und VII an den mit einem Pfeil bezeichneten Stellen (siehe Formelschema) stattgefunden. Daraus muss geschlossen werden, dass V, VI und VII Zwischenprodukte der Disproportionierung des Isobutyraldehyds sein können; die Cannizzarisierung erfolgt laufend in dem Masse, wie sich durch die Dissoziation dieser Kondensationsprodukte der einfache Aldehyd zurückbildet³⁾.

Ob auch 2-Methyl-pentanal und 2-Äthyl-hexanal nach der Art des Isobutyraldehyds disproportionieren, wurde nicht untersucht. Während 2-Methyl-pentanal mit Natronlauge zum 2-Methyl-valeriansäureester des 2,4-Dimethyl-2-n-propyl-heptan-1,3-diols (VIII) kondensiert werden kann⁴⁾ (als Analogon zum Glykolester V aus Isobutyraldehyd), fehlen diesbezügliche Angaben über das 2-Äthyl-hexanal. Aus der Tatsache, dass sich 2-Äthyl-hexanal bei 100—110° nur teilweise disproportionieren liess, der übrige Anteil des Aldehyds jedoch unverändert zurückgewonnen wurde, muss geschlossen werden, dass das 2-Äthyl-hexanal unter diesen Bedingungen mit sich selber keine Aldolkondensation eingehe. Die an Hand der Dispropor-

¹⁾ Z. B. Kohn et al., M. **19**, 16, 354 (1898); Lieben, M. **22**, 302 (1901); Herrmann, M. **25**, 188 (1904); Neustädter, M. **27**, 879 (1906); Villani & Nord, Am. Soc. **68**, 1674 (1946).

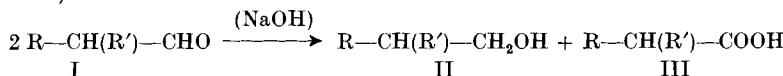
²⁾ Dieses Gemisch, das uns von einem hier nicht zu diskutierenden Versuch her zur Verfügung stand, liess sich durch fraktionierte Destillation nicht in die Bestandteile auf-trennen.

³⁾ Vgl. die Bildung von IV und IIIa aus Isobutyryl-aladol in alkalischem Medium: Alexander, Am. Soc. **70**, 2592 (1948).

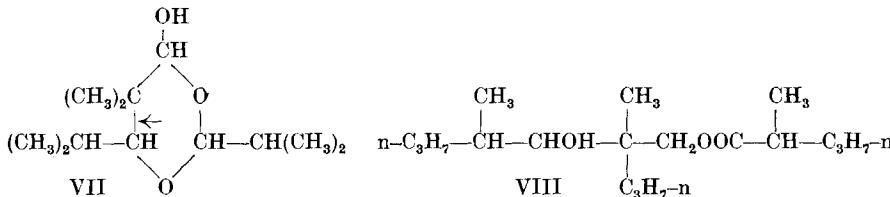
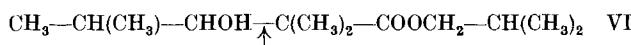
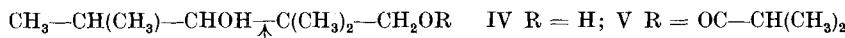
⁴⁾ F. P. 808897 (1936/37), cf. C. **1937**, II, 1266.

tionierung des Isobutyraldehyds gemachten Feststellungen lassen sich demnach nicht verallgemeinern.

Die Fähigkeit der Aldehyde der Konstitution RR'CH-CHO, quantitativ nach Cannizzaro zu disproportionieren, ist offenbar auf die relativ leichte Aufspaltbarkeit ihrer Aldolkondensationsprodukte zurückzuführen¹⁾ (Isobutyraldehyd) bzw. auf die Langsamkeit der Aldolkondensation unter den angewandten Bedingungen (2-Äthylhexanal).



a: R = R' = CH₃; b: R = n-C₃H₇, R' = CH₃; c: R = n-C₄H₉, R' = C₂H₅



Herrn Prof. A. Perret sei an dieser Stelle für seine freundliche Hilfe und die wertvollen Ratschläge bestens gedankt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 2-Methyl-pentanal (Ib) und 2-Äthyl-hexanal (Ic). Partielle Druckhydrierung der entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyde (erhalten durch Kondensation von Propionaldehyd bzw. n-Butyraldehyd) bei 70–110° in Gegenwart von 1–2% Raney-Nickel. Der Druck bewegte sich von 1–40 atm. Je nach dem Ausmaß der Überhydrierung (zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen) wurden Ausbeuten an reinem Aldehyd von 60–80% erhalten.

2-Methyl-pentanal (Ib). Kp.₆₇ 47°. D₄²² = 0,8080. n_D¹⁹ = 1,4015. **2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon:** Orangegegelbe Kristalle aus Alkohol, Smp. 102–103°.

2-Äthyl-hexanal (Ic). Kp.₁₂ 50—51°. D₄¹⁸ = 0,8231. 2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Gelbe Nadeln aus Alkohol. Smp. 120—121°.

$C_{11}H_{20}O_4N$ (308.33) Ber. N 18.18% Gef. N 18.38%

Reaktionen von 2-Äthyl-hexanal (Ic) mit Natronlauge bei 100—110°. 128 g 2-Äthyl-hexanal (1,0 Mol) und 69 g 33-proz. Natronlauge (0,57 Mol) wurden unter Verwendung eines Vibrators 4½ Stunden am Rückfluss gekocht (Temperatur des Gemisches 100—110°). Nach dem Abkühlen wurde mit 250 cm³ Wasser versetzt und ausgeäthert. Die wässrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert und ebenfalls ausgeäthert. Die Destillation der Neutralprodukte gab 64 g 2-Äthyl-hexanal, 20 g 2-Äthyl-hexanol und 6 g höher-siedende Produkte. Die Destillation des sauren Extraktes ergab 29 g 2-Äthyl-capronsäure.

¹⁾ Anders verhalten sich die Aldehyde der Konstitution $\text{RCH}_2\text{—CHO}$, deren Aldolisierungsprodukte sich zu ungesättigten Verbindungen entwässern (Crotonisierung). Bekanntlich lässt sich beispielsweise das Acetaldol auch bei Anwendung extremster Bedingungen nicht aufspalten.

Reaktion von Isobutyraldehyd (Ia), 2-Methyl-pentanal (Ib) und 2-Äthyl-hexanal (Ic) mit Natronlauge. 2 Mol Aldehyd wurden zusammen mit einer Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in 240 cm³ Wasser in einen zylinderförmigen Autoklav aus V2A-Stahl (Inhalt 1000 cm³) gegeben. (Bei der Zugabe des Isobutyraldehyds musste der Autoklav in einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt werden.) Der Autoklav war auf einer Schüttelmaschine befestigt und über ein spiralförmig gebogenes Kupferrohr (1 mm innerer Durchmesser) mit einem Manometer und einer Wasserstoffbombe verbunden. Die Luft im Autoklav wurde durch Wasserstoff ersetzt. Innert ca. 1 Stunde wurde auf 170° aufgeheizt; während weiteren 4 Stunden wurde die Temperatur auf 190 bis 200° gehalten. Nach dem Abkühlen¹⁾ wurde die honiggelbe, homogene Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und während 24 Stunden mit Äther kontinuierlich extrahiert. Die wässrige Lösung wurde hierauf mit Salzsäure angesäuert und auf die gleiche Weise ausgeäthert. Die Destillation der sauren bzw. neutralen Extrakte über eine 20 cm-Widmer-Kolonne lieferte ausschliesslich die Säuren IIIa, IIIb und IIIc sowie die Alkohole IIa, IIb und IIc. Schon bei der ersten Destillation erhielt man konstant siedende, farblose Produkte (siehe Tab. 2).

Tabelle 2.

	Kp.	Ausbeute in Mol	D ₄	Verschiedenes
IIa	107—109°	0,87	0,8008 (25°)	
IIb	57—57,5°/12	0,90	0,8173 (25°)	Mol.-Refr. Ber. 31,43 Gef. 31,35
IIc	82—83°/11	0,94	0,8340 (20°)	3-Nitro-phtalestersäure, Smp. 109—110° ²⁾
IIIa	151—153°	0,91	0,9369 (25°)	
IIIb	92—93°/11	0,91	0,9199 (23°)	Säureäquivalent: 99,4%
IIIc	117—118°/11	0,87	0,9056 (20°)	Anilid: Farblose Nadeln aus Petroläther, Smp. 89°

Versuch mit einem Gemisch, enthaltend 51 % V, 28 % VI und 21 % VII. 145 g dieses Gemisches vom Kp.₁₁ 127—128° (entsprechend 2 Mol Isobutyraldehyd) wurden wie oben mit 25-proz. Natronlauge behandelt. Man erhielt 0,87 Mol Isobutylalkohol (IIa) und 0,98 Mol Isobuttersäure (IIIa), neben 6,0 g höhersiedenden Neutralprodukten vom Kp.₁₄ 118—120°. Die hohe Säureausbeute erklärt sich durch die Entwicklung von ca. 0,06 Mol Wasserstoff während der Reaktion.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, dass Isobutyraldehyd, 2-Methyl-n-pentanal und 2-Äthyl-n-hexanal quantitativ zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren disproportionieren, wenn sie mit wässriger Natronlauge auf 170—200° erhitzt werden.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université, Neuchâtel.

¹⁾ Beim Versuch mit Isobutyraldehyd entwickelte sich ca. 0,06 Mol Wasserstoff.

²⁾ Es konnten keine kristallisierten Derivate erhalten werden mit p-Nitrobenzoylchlorid, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und Phenylisocyanat.