

Reduction des Crotonchlorals.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Nachdem wir die Erfahrung gemacht hatten, dass Crotonaldehyd bei seiner Reduction ein Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol liefert,¹ schien es von einigem Interesse, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den von Krämer und Pinner entdeckten, unter dem Namen Crotonchloral bekannten Körper zu untersuchen. Da dieser Körper, der als Trichlorbutyraldehyd betrachtet werden kann, zu den gesättigten Verbindungen gehört, so konnte man denken, hier einfachere Resultate als beim Crotonaldehyd zu erhalten, und wenn es überhaupt gelang, die Schwierigkeiten des Experimentes zu überwinden und eine vollständige Reduction durchzuführen, direct zum normalen Butylalkohol zu gelangen.

Die Methode, die wir zur Reduction des Crotonchlorals anwandten, war diejenige, die wir nach zahlreichen Versuchen als die zur Reduction des Crotonaldehydes geeignetste erkannt hatten. Demgemäss wurden je 25 Grm. Crotonchloral mit 100 Grm. Eisenfeile (Ferrum limatum) und 200 Grm. 50^o/₁₀₀ger Essigsäure zusammengebracht, und das Gemenge durch 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, zuletzt durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Als dann abdestillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen ein leichtes Öl über, das denselben Geruch wie das rohe Reductionsproduct des Crotonaldehydes besass, und von dem sich aus dem wässerigen Theile des Destillates durch eine Reihe von Destillationen noch eine zweite Partie gewinnen liess, die in dem Wasser gelöst gewesen war.

¹ S. die vorstehende Abhandlung.

Das gesammte ölige Reductionsproduct wurde nun zunächst mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch ein Theil gelöst wurde.

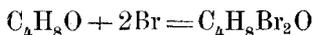
Die Bisulfitlösung, von dem unlöslichen Theile getrennt, wurde mit der äquivalenten Menge kohlsauren Natrons versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein leichtes Öl von starkem doch angenehmen Geruche über, das sich, nachdem durch fractionirte Destillation eine sehr kleine Menge höher siedender chlorhaltiger Substanz davon getrennt worden war, als fast reiner Normalbutyraldehyd erwies. In der That siedete dieser Körper, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet und einige Male rectificirt worden war, bei 74—77° und reducirte feuchtes Silberoxyd unter Bildung eines Silberspiegels. Das gleichzeitig entstandene Silbersalz krystallisirte in warzenförmigen Aggregaten kleiner Nadeln, die 55,52% Silber enthielten. Silberbutyrat enthält 55,38% Ag. Ein Theil des Silbersalzes mit verdünnter Schwefelsäure destillirt gab ein saures Destillat, das zur Darstellung eines Calciumsalzes benützt wurde. Dasselbe erwies sich in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte, eine Eigenthümlichkeit, die bekanntlich der Normalbuttersäure zukommt und sie von Isobuttersäure unterscheidet. Es ist somit bewiesen, dass der in Natriumbisulfit lösliche Theil des Reductionsproductes im Wesentlichen Normalbutyraldehyd ist.

Der in Bisulfitlösung unlösliche Theil des Reductionsproductes wurde mit Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und dann davon abdestillirt. Es ging ein leichtes Öl über, nebst einer wässerigen Schichte aus der durch eine Reihe von Destillationen noch etwas darin gelöstes Öl gewonnen werden konnte. Das ölige Product wurde mit Potasche, später mit Kalk getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei ging die Hauptmenge bei 110—119° über und erwies sich als chlorfrei; viel kleiner war die Menge eines zweiten Körpers, der bei 157—160° siedete, und in dem wir 28,02% Chlor fanden. Wir haben diesen letzteren Körper, der wohl nicht rein erhalten wurde, nicht weiter untersucht. (Man könnte vielleicht an einen gechlorten Butylalkohol denken, dessen Entstehung leicht zu erklären wäre.)

Das oben erwähnte bei 110—119° aufgefangene Hauptproduct ging nach sorgfältiger Trocknung durch wiederholte

Destillation über Natrium fast vollständig bei 117—118° über. Trotz Constanz des Siedepunktes musste man jedoch nach den am Reductionsproducte des Crotonaldehydes gemachten Erfahrungen an die Möglichkeit denken, dass auch hier, sowie dort, ein Gemenge von Normalbutylalkohol $C_4H_{10}O$ mit einem ungesättigten Alkohol C_4H_8O (Crotonylalkohol) vorliegen könne. Ein Versuch, das erhaltene Product mit Brom zu behandeln, bestätigte diese Vermuthung, denn als wir langsam Brom zutropfen liessen, verschwand dieses vollständig in der Flüssigkeit, bis endlich ein letzter zufließender Tropfen Gelbfärbung hervorrief.

Die Menge Brom, die bis zur Erreichung dieser Grenze verbraucht wurde, entsprach, nach der Gleichung:



berechnet, einem Gehalte von 56% Crotonylalkohol in der bei 117—118° siedenden Flüssigkeit.

Als darauf das so erhaltene Bromadditionsproduct mit überschüssigem Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, lieferte es ein Destillat, welches Normalbutylalkohol neben einem stechend riechenden Körper enthielt, während im Rückstand, nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure ein süß schmeckender, dickflüssiger Körper (Butenylglycerin)¹ hinterblieb.

Man sieht aus vorstehender Darlegung unserer Resultate, dass, abgesehen von geringen Mengen chlorhaltiger Verbindungen, Crotonchloral bei Behandlung mit Eisen und Essigsäure genau dieselben Reductionsproducte liefert, wie Crotonaldehyd. Wahrscheinlich wird gleich zu Beginn der Reduction der Typus Crotonaldehyd wieder hergestellt, indem die zwei Atome (Cl_2 oder eventuell HCl), die sich bei Entstehung des Crotonchlorals aus Crotonaldehyd angelagert haben, wieder abgespalten werden.

Erst lange nach Abschluss unserer Versuche wurden wir gewahr, dass Sarnow² schon vor längerer Zeit die Reduction des Crotonchlorals untersucht und in seiner Abhandlung über Monochlorerotonsäure erwähnt hat. Er gibt an, dass bei Ein-

¹ S. die vorstehende Abhandlung.

² Ann. d. Ch. u. Pharm. 164. p. 93.

wirkung von Zink und Salzsäure oder auch von Zinkstaub und Wasser vorzugsweise Monochlorcrotonaldehyd, der sich jedoch nicht rein erhalten liess, neben beträchtlichen Mengen Crotonaldehyd gebildet wird. Diese Resultate sind zwar von den unserigen verschieden, stehen aber keineswegs damit im Widerspruche, sondern zeigen nur, dass Sarnow gewissermassen auf halbem Wege stehen geblieben ist, indem er die Reduction nicht so weit geführt hat als wir. Der Unterschied dürfte wohl in der Verschiedenheit des angewandten Reducionsverfahrens begründet sein.
