

# Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd

von

**W. R. Orndorff und S. B. Newbury.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Juni 1892.)

In diesem Journal vom November 1891 (S. 543) erschien eine Arbeit von Herrn Haubner, worin der Herr Verfasser erwähnt, dass er Crotonaldehyd nach der von Einem von uns beschriebenen<sup>1</sup> Methode dargestellt habe, aber mit wenig befriedigendem Resultate, da die Ausbeute nur 13<sup>0</sup>/<sub>100</sub> des angewandten Aldehyds betrug. Der Verfasser meint ferner, dass dieser Erfolg vielleicht davon herrühre, dass unsere Arbeit, worin alle nöthigen Vorsichtsmassregeln angegeben sind, ihm nicht zugänglich war. Weitere Erfahrung in dem Gebrauche dieser Methode hat uns nun gezeigt, dass sie bei weitem die bequemste Darstellungsweise des Crotonaldehyds ist, dass aber, um eine gute Ausbeute zu erhalten, die angegebenen Vorsichtsmassregeln ziemlich genau befolgt werden müssen. Es erschien uns daher zweckmässig, unsere Methode in diesen Berichten vollständig zu beschreiben.

Aldehyd, vom Siedepunkt 21°, wird durch Kochen von Paraldehyd mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure dargestellt; um Spuren von unzersetztem Paraldehyd zu entfernen, wird der Dampf durch ein langes, mit Glasperlen gefülltes Hempelrohr geführt.

200 g Aldehyd werden bis 0° abgekühlt und vorsichtig in kleinen Portionen in 200 g Wasser von 0° eingetragen. Die Temperatur darf nicht 5° übersteigen, sonst geht Aldehyd verloren und die Ausbeute an Aldol und Crotonaldehyd wird verringert.

---

<sup>1</sup> Amer. Chem. Journal, 1890, S. 524.

Sobald die Mischung wieder auf  $0^{\circ}$  abgekühlt ist, setzt man in kleinen Portionen 10 g trockenes, gepulvertes Kaliumcarbonat zu, dabei Sorge tragend, dass nicht die geringste Erwärmung stattfindet. Ist das Kaliumcarbonat gelöst, so entfernt man die Flasche von dem Eiswasser und lässt sie ruhig 12—18 Stunden in Wasser von der Zimmertemperatur an einem kühlen Orte stehen. Eine Temperatur von etwa  $10^{\circ}$  ist am vortheilhaftesten. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Lösung etwas syrupartig geworden ist und eine schwach gelbliche Farbe angenommen hat. Jetzt giesst man die Lösung in einen 1 l-Scheidetrichter und schüttelt längere Zeit mit dem gleichen Volumen Äther. Die wässrige Lösung wird von dem Äther getrennt und wieder mit dem halben Volumen Äther ausgezogen. Schliesslich wird die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und wieder mit der Hälfte ihres Volumens Äther ausgezogen, um die letzten Reste des Aldols zu gewinnen. Die ätherischen Lösungen werden dann vereinigt und der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Aldol, enthält aber beträchtliche Mengen von Äther, Aldehyd, Paraldehyd und Wasser. Die Menge des Rückstandes beträgt etwa 90% des angewendeten Aldehyds.

Will man reines Aldol gewinnen, so hat man diesen Rückstand nur bei vermindertem Drucke zu destilliren. Ist die Temperatur bei der Einwirkung des Kaliumcarbonats auf dem Aldehyd nicht zu hoch gestiegen, so erhält man bei dieser Destillation fast keine höheren Condensationsproducte. Bei einem Versuche erhielten wir aus 100 g Aldehyd 50 g Aldol, vom Siedepunkt  $90\text{—}110^{\circ}$  unter einem Drucke von 40 mm.

Um Crotonaldehyd darzustellen, braucht man nur den Rückstand von der Ätherextraction durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke zu zersetzen. Diese Operation muss aber sogleich unternommen werden, da das Aldol beim Stehen in polymere Modificationen (Paraldol) übergeht, woraus beim Destilliren bedeutende Mengen von harzartigen Producten gebildet werden, neben einer geringeren Ausbeute an Crotonaldehyd. Die Destillation geschieht über freiem Feuer, mit Hilfe eines kurzen, mit Glasperlen gefüllten Hempelrohrs. Das

Thermometer sollte eine Temperatur von nicht über  $100^{\circ}$  zeigen, sonst destillirt etwas unzersetztes Aldol über. In der Vorlage sammeln sich Crotonaldehyd und Wasser, die sich in zwei Schichten trennen, während eine kleine Menge von Harz in dem Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillat setzt man Chlorcalcium zu, bis das vorhandene Wasser damit gesättigt wird, giesst das Ganze in einen Scheidetrichter und schüttelt, um Wasser und Aldol möglichst vollständig zu entfernen. Die wässrige Lösung wird dann von dem Crotonaldehyd getrennt, und letzteres durch Kochen mit Chlorcalcium am Rückflusskühler entwässert. Das Crotonaldehyd wird schliesslich gereinigt durch fractionirte Destillation aus einem Destillirkolben, dessen Hals mit Glasperlen gefüllt ist.

Aus 200 g Aldehyd wird regelmässig 48—50 g reines Crotonaldehyd vom Siedepunkt  $104$ — $105^{\circ}$  erhalten, oder etwa 30% der theoretischen Ausbeute. Die ganze Operation ist leicht auszuführen und braucht nur wenig Zeit.

---