

Über Darstellung von Crotonaldehyd

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

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

Die vorstehende Mittheilung von Orndorff und Newbury veranlasst mich die Darstellungsmethode des Crotonaldehydes, die seit einer Reihe von Jahren in meinem Laboratorium in Gebrauch steht, kurz zu beschreiben. Dieselbe ist auf meine alten Beobachtungen über Einwirkung von Salzlösungen auf Aldehyd gegründet, die mich 1860 zur Entdeckung des heute als Crotonaldehyd bezeichneten Körpers geführt haben, und ist gelegentlich der häufigen Bereitungen des Crotonaldehydes, die im hiesigen Laboratorium von mir und Anderen vorgenommen wurden, insbesondere durch Versuche von Fossek, weiter ausgebildet worden.

Als condensirendes Agens wird eine circa 28-procentige wässrige Lösung von essigsauerm Natrium benützt, die mit Acetaldehyd in horizontal gelegten zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird. Auf 10 cm^3 Salzlösung kommen 50 cm^3 Aldehyd; doch ist dies Verhältniss nicht von grosser Bedeutung, so dass annähernd dieselbe Wirkung, wenn auch etwas langsamer, durch Anwendung von bloss 5 cm^3 Salzlösung auf 50 cm^3 Aldehyd erreicht werden kann.

Von massgebender Bedeutung für den Verlauf der Reaction und die zu erhaltende Ausbeute ist dagegen die Temperatur, der die Röhren ausgesetzt werden, und zwar hat sich 97° als die günstigste Temperatur erwiesen. Kleine Schwankungen etwa von 95° bis höchstens 100° sind zulässig. Wenn die Temperatur aber auch nur wenige Grade über 100° steigt, so wird die Ausbeute an Crotonaldehyd wesentlich verringert,

indem höhere Condensationsproducte entstehen. Bei niedrigerer Temperatur dagegen bleibt sehr viel Acetaldehyd unverändert, und wenn dieser auch wiedergewonnen und neuerlicher Condensation unterworfen werden kann, so geht doch auf diese Art viel Zeit verloren. Übrigens lässt sich auch bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen, sobald man eben der reichlichen Bildung höherer Condensationsproducte aus dem Weg gehen will, nicht vermeiden, dass etwa 30—33% des angewandten Aldehyds der Condensation entgehen.

Wenn man den abgekühlten Aldehyd in die mit Natriumacetatlösung beschickten Röhren giesst, so bildet er zuerst eine aufschwimmende Schicht. Beim Umschütteln nach dem Zuschmelzen tritt vollständige Mischung ein, während Krystalle von Natriumacetat herausfallen. Erhitzt man dann im horizontalen Luftbade, so bilden sich wieder zwei Schichten und das ausgeschiedene Salz geht in Lösung. Während der Dauer des Erhitzens nimmt die obere Schicht ziemlich erheblich an Volum ab, während die untere Schicht etwas zunimmt. Die gesammte Flüssigkeit in der Röhre erleidet eine Contraction auf etwa $\frac{7}{8}$ des ursprünglichen Volums. Die Reaction kann als beendet gelten, wenn keine erhebliche Volumänderung mehr erfolgt, was nach etwa 36-stündigem Erhitzen der Fall ist. Die obere Schicht zeigt bei Einhaltung der richtigen Temperatur einen Stich ins Gelbe, während sie bei zu niedriger Temperatur farblos, bei zu hoher gelb ist, und zwar umso dunkler gelb, je höher die Temperatur war und je mehr höhere Condensationsproducte infolgedessen entstanden sind.

Nach beendetem Erhitzen wird der Inhalt sämtlicher erhitzter Röhren in einen Kolben überleert und aus dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat einer neuerlichen Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, die beiden Rückstände vereint und mit Hilfe von Wasserdampf destillirt, so lang noch Öl übergeht. Aus dem mit dem Öl übergehenden Wasser kann durch wiederholte Destillation noch Öl, das darin gelöst ist, ausgezogen werden.

Auf diese Weise wird das ursprüngliche Rohproduct in drei Theile gespalten: einen Theil, der aus dem Wasserbade abdestillirt ist und lediglich aus Acetaldehyd besteht (von

100 Theilen in Arbeit genommenen Aldehyds werden etwa 30—33 Theile zurückgewonnen, die wieder verarbeitet werden können), — einen Theil, der mit Wasserdampf abdestillirt ist (etwa 42 Theile von 100 Theilen Aldehyd), — endlich einen kleinen mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheil, der aus einem dicklichen Öl und zum kleinen Theil auch aus einer in Wasser löslichen Substanz besteht.

Das mit Wasserdampf abdestillirte Öl besteht etwa zur Hälfte aus Crotonaldehyd, der durch fractionirte Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre daraus gewonnen werden kann. Die andere Hälfte besteht aus höheren Condensationsproducten, Wasser und etwas Acetaldehyd. Bei der fractionirten Destillation ist es rätlich, um Zersetzung der höher siedenden Condensationsproducte hintanzuhalten, die Temperatur nicht über 130° steigen zu lassen, und wenn diese Grenze erreicht ist, die Destillation im Vacuum fortzusetzen.

Da von 100 Theilen in der beschriebenen Weise verarbeiteten Acetaldehydes 30 Theile zurückgewonnen werden, so haben 70 Theile Aldehyd 42 Theile mit Wasserdampf abdestillirtes Öl, in dem 21 Theile Crotonaldehyd enthalten sind, geliefert. Die Ausbeute an Crotonaldehyd beträgt daher 30% vom Acetaldehyd oder über 37% von der theoretischen Ausbeute.
