

# Über die Einwirkung von wässriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd

von

**Maximilian Brauchbar.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. October 1896.)

## Einwirkung von wässriger Kalilauge auf Isobutyraldehyd.

Fossek berichtet,<sup>1</sup> dass er durch Einwirkung von wässrigem Kali auf Isobutyraldehyd eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure  $C_8H_{16}O_3$  mit dem Schmelzpunkte  $75-80^\circ C.$ , ferner zwei neutrale, krystallinische Körper  $C_8H_{18}O_2$ , deren einer den Schmelzpunkt  $51.5^\circ C.$  und den Siedepunkt  $222-223^\circ C.$ , deren anderer den Schmelzpunkt  $90^\circ C.$  und höheren Siedepunkt als der erstere besitzt, erhalten habe.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Adolf Lieben unternahm ich es, besagte Einwirkung eingehend zu studiren.

Zu diesem Zwecke wurde der durch Polymerisation gereinigte Isobutyraldehyd mit wässriger Kalilauge ( $1000\text{ cm}^3$  der Lösung enthielten  $92.347\text{ g KOH}$ ), wobei von beiden Flüssigkeiten das gleiche Volumen genommen wurde, zusammengebracht und 14 Tage verschlossen stehen gelassen. Sodann war der Geruch nach Aldehyd fast vollständig verschwunden und die obere ölige Schichte trüb und dickflüssig geworden. Nachdem die wässrige Schichte abgehoben worden war, versuchte ich bei dem Öle eine Trennung der etwa entstandenen Producte durch Destillation mit Wasserdampf herbeizuführen,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 622.

was jedoch nicht gelang. Zudem waren die auf später erörtertem Wege erhaltenen Körper nur schwer von Feuchtigkeit vollständig zu befreien und gaben daher immer falsche Analysenresultate. In Folge dessen schien es angezeigt, die ölige Schichte zunächst von etwa anhaftender Kalilauge durch Waschen mit Wasser zu befreien und sodann auszuäthern, während die Kalischichte aufbewahrt wurde, um auf etwa entstandene und an Kali gebundene Säuren geprüft zu werden. Das Öl selbst wurde, nachdem der unveränderte Aldehyd (Siedepunkt 64—70° C.) entfernt worden war, der Destillation im Vacuum unterworfen.

Ich erhielt nach umständlicher Fractionirung, die gleich den übrigen Operationen wegen der leichten Oxydirbarkeit des Productes im Kohlensäurestromen vorgenommen wurde und aus später zu erörternden Gründen mit grossen Verlusten verbunden war, ein Öl, welches bei 17 mm Druck bei 104—109° C. überging. Die höheren Nebenproducte waren in so geringer Menge vorhanden, dass sie sich einer Bestimmung ihrer Siedepunkte und daher auch einer eingehenderen Untersuchung entzogen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0·2228 g Substanz gaben 0·5445 g CO<sub>2</sub> und 0·222 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2190 g Substanz gaben 0·5346 g CO<sub>2</sub> und 0·216 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
	I	II	
C . . . . .	66·65	66·57	66·67
H . . . . .	11·07	10·96	11·11

Der Körper ist also der Analyse nach ein Polymeres des Isobutyraldehydes.

Bei längerer Aufbewahrung in Kohlensäureatmosphäre erstarrte das Condensationsproduct in weissen, fettigen, zerfliesslichen Krystallen von bitterem Geschmacke und nicht unangenehmen Geruche, welche den Schmelzpunkt 90—92° C. aufwiesen.

Nach diesen Beobachtungen scheint dieser Körper mit jenem Fossek's identisch zu sein, dem er die Formel C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> zuerkennt und welcher bei 90° C. schmilzt.

Eine Siedepunktsbestimmung in ganz kleinem Masstabe unter Atmosphärendruck zeigte den ungefähren Siedepunkt von über  $180^{\circ}$  C., wobei deutlich der Geruch nach Isobutyraldehyd nachweisbar war.

Daraufhin versuchte ich eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Naphtalindampfe.

Gewicht der Substanz =  $0\cdot0855$  g,  
Barometerstand bei  $20^{\circ}$  C. =  $753$  mm,  
Abgelesenes Luftvolumen =  $29$   $cm^3$ ,  
Tension des  $H_2O$ -Dampfes =  $17\cdot391$ ,  
Temperatur =  $20^{\circ}$  C.

Daraus ergibt sich die Dichte, auf Luft bezogen:

$$d = 2\cdot5,$$

und das Moleculargewicht:

$$m = 72\cdot17.$$

72 ist aber das Moleculargewicht des Isobutyraldehydes. Die Substanz ist demnach vollständig dissociirt.

Gestützt auf diese Wahrnehmung, versuchte ich den Körper durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler in Aldehyd zurückzuverwandeln, was denn auch vollständig gelang.

Zur Feststellung des Moleculargewichtes bediente ich mich der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke nach A. W. Hofmann.

I. Gewicht der Substanz =  $0\cdot103$  g,  
Barometerstand bei  $18^{\circ}$  C. =  $751\cdot5$  mm,  
erhitzte Quecksilbersäule =  $435$  mm,  
nicht erhitzte Quecksilbersäule =  $223$  mm ( $23^{\circ}$  C.),  
Volumen des Dampfes =  $96\cdot77$   $cm^3$ ,  
Heizflüssigkeit: Toluol ( $107\cdot5^{\circ}$  C.).

II. Gewicht der Substanz =  $0\cdot0885$  g,  
Barometerstand bei  $20\cdot2^{\circ}$  C. =  $749$  mm,  
erhitzte Quecksilbersäule =  $345$  mm,  
nicht erhitzte Quecksilbersäule =  $309$  mm ( $19^{\circ}$  C.),  
Volumen des Dampfes =  $98\cdot24$   $cm^3$ ,

Tension des Hg = 2·705 (136° C.),

Heizflüssigkeit: Xylol.

Daraus ergibt sich die Dichte, auf Luft bezogen:

	I	II
<i>d</i> .....	5·01	4·8

und das Moleculargewicht:

	Gefunden		
	I	II	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
<i>m</i> .....	144·6	138·6	144

Daher ist der Körper als dimoleculare Modification des Isobutyraldehydes anzusehen.

Auf Grund dieser Beobachtungen und hauptsächlich wegen der Leichtigkeit, mit welcher der neue Körper sich in Isobutyraldehyd verwandelt, konnte man versucht sein, eine Sauerstoffverketzung anzunehmen.

Die wässrige, KOH-hältige Schichte wurde auf Säuren geprüft. Zu diesem Ende wurde Schwefelsäure im Überschusse zugesetzt und das Reactionsgemisch destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging eine Säure über. Durch wiederholte Destillation wurde das saure Destillat concentrirt und dieses sodann mit feuchtem Silberoxyd am Rückflusskühler gekocht.

Die Analyse des Silbersalzes stimmte für isobuttersaures Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag.....	55·19	55·3

Als ich ein zweitesmal die Condensation vornahm und das Gemenge drei Wochen länger stehen liess, erhielt ich bei der Fractionirung ein Product, das bei 16 *mm* Druck bei 123—133° C. übergang. Dasselbe erstarrte fast vollständig. Beim Absaugen der Krystalle erhielt ich einen der Menge nach weit grösseren, krystallisirten Rückstand (Product I) und ein Filtrat (Product II).

## Product I.

Die Krystalle wurden abgepresst und ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3095 g Substanz gaben 0·7443 g CO<sub>2</sub> und 0·3304 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

C.....65·55

H.....11·85

Diese Zahlen zeigen im Kohlenstoffgehalte annähernde Übereinstimmung mit denen des 2, 2, 4-Trimethyl-Pentan-1, 3-diol (Fossek's Diisopropylglycol, C = 65·76%);<sup>1</sup> der Wasserstoffgehalt hält die Mitte zwischen dem des genannten Glycoles (H = 12·3%) und dem des Diisobutyraldehydes (H = 11·11%).

Da die Krystalle den Schmelzpunkt 52° C. zeigten, ferner auch der Siedepunkt annähernd mit dem des Glycoles übereinstimmte, erschien es wahrscheinlich, dass die Hauptmenge des krystallisirten Productes dieses Glycol wäre. Die schwach saure Reaction der Krystalle aber, die keineswegs vom Glycol herrühren konnte, wies auf eine Verunreinigung durch Diisobutyraldehyd hin, dessen Vorhandensein durch die unten beschriebene Untersuchung des Filtrates (Product II) bestätigt wurde. Da eine Trennung der beiden Körper durch fractionirte Destillation wegen der einander naheliegenden Siedepunkte unmöglich war, versuchte ich auf andere Weise, nämlich durch Zerstörung des einen die Identität des anderen festzustellen.

3 g der abgesaugten und abgepressten Krystalle wurden am Rückflusskühler durch 1½ Stunden zum Sieden erhitzt, um den anwesenden Diisobutyraldehyd durch Dissociation zu zerstören. Beim Destilliren ging sodann zuerst eine kleine Menge Aldehydes (64—76° C.) über, worauf bei 223° C. das Glycol constant destillirte. Dieses zeigte den Schmelzpunkt 51° C. und gab durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zwei Producte mit den Siedepunkten 122—123° C. und 260°

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1896, S. 45.

bis 265° C. (unter Atmosphärendruck), welche daher identisch sind mit den beiden von Franke<sup>1</sup> vollständig aufgeklärten Oxyden.

### Product II.

Das Filtrat wurde im Vacuum fractionirt und liess ein Product abscheiden, das bei 95—100° C. (16 *mm* Druck) destillirte. Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0·2995g Substanz gaben 0·7312g CO<sub>2</sub> und 0·3020g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1374g Substanz gaben 0·3340g CO<sub>2</sub> und 0·1380g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
	I.	II.	
C . . . . .	66·578	66·30	66·67
H . . . . .	11·18	11·13	11·11

Nachdem nun mit Sicherheit das Vorhandensein des Polymeren bewiesen war, erübrigte noch, den Grund zu ermitteln, warum bei dem ersten Versuche, also bei kürzerer Einwirkungsdauer, Diisobutyraldehyd, bei dem zweiten Versuche, also bei längerer Einwirkungsdauer, das Glycol als Hauptproduct entstand. Es lag nahe, anzunehmen, dass bei längerer Einwirkung der Kalilauge auf den bereits gebildeten Diisobutyraldehyd ein Theil desselben sich zu Isobuttersäure oxydire auf Kosten eines anderen Theiles, der zum Glycole reducirt wird.

Wenn diese Annahme richtig war, musste Diisobutyraldehyd bei längerer Einwirkung von Kalilauge Glycol geben; in der That gaben wenige Krystalle des Polymeren, mit Kalilauge von dem oben angeführten Titre zusammengebracht, besagtes Glycol.

Um nun zum Zwecke einer eingehenderen Untersuchung grössere Quantitäten dieses Diisobutyraldehyds darzustellen, war die Condensation mit wässriger Kalilauge keineswegs der geeignete Weg, da auf diese Weise wegen der Verunreinigung mit Glycol nur sehr schwer ein reines Product in grösserer Menge erhalten werden konnte.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1896, S. 50.

Ich hatte gleichzeitig mit obiger Untersuchung auch Gelegenheit, die Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd zu studiren. Auf diesem Wege erhielt ich ein einheitliches Product, welches, wie unten nachgewiesen werden soll, sich als identisch erwies mit dem Körper  $C_8H_{16}O_2$ . Dieser Umstand gestattete mir, den Constitutionsbeweis zu Ende zu führen.

### Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd.

Urech<sup>1</sup> erhielt bei der Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd ein Polymeres desselben, welches er wegen der leichten Zersetzlichkeit durch Destillation nicht reinigen konnte. Da auch die Dampfdichtebestimmungen, deren der genannte Forscher eine grosse Anzahl ausführte, ihm keinen Aufschluss über die wirkliche Moleculargrösse des Körpers gaben, da derselbe sich selbst im luftverdünnten Raume zersetzte, so ertheilte er seinem Producte nach Analogie des Metacetaldehydes die Formel  $n(C_4H_8O)$ .

Ich liess gleiche Volumina reinen Isobutyraldehyds und gesättigter Pottaschelösung durch sechs Wochen im verschlossenen Gefässe aufeinander einwirken. Nachdem das Gemenge wiederholt geschüttelt worden war, trat, begleitet von einiger Wärmeentwicklung, unter ziemlicher Volumabnahme starke Verdickung ein. Sowie der Geruch nach Isobutyraldehyd fast vollständig verschwunden war, wurden die beiden Schichten voneinander getrennt, das milchig trübe Öl ausgeäthert und der Destillation im Vacuum unterworfen. Hierbei zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass das Product sich manchmal, wenn auch mit grossen Verlusten (wegen der Dissociation in Isobutyraldehyd) ausfractioniren liess, manchmal jedoch bis auf den letzten Tropfen sich in Isobutyraldehyd zurückverwandelte. Die Siedepunkte des Körpers schwankten bei den wiederholten Destillationen (bei gutem Vacuum) zwischen  $90^\circ$  und  $120^\circ$  C.

Da bei dieser Condensation ein Nebenproduct nicht constatirt werden konnte, erwies es sich als vortheilhaft, den

<sup>1</sup> Berl. Ber., Bd. 12, 1744.

Körper nur durch Waschen mit Wasser von anhaftender Pottasche zu befreien, mit Chlorcalcium zu trocknen und undestillirt zu den folgenden Versuchen zu verwenden.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1465 g Substanz gaben 0·3575 g CO<sub>2</sub> und 0·144 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
C . . . . .	66·55	66·67
H . . . . .	10·92	11·11

Beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur durch längere Zeit dissociirte der Körper vollständig in Isobutyraldehyd, krystallisirte bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluss aus und zeigte den Schmelzpunkt 90—92°.

Schon nach diesen Beobachtungen steht die Identität dieses Productes mit dem durch die Einwirkung von Kalilauge entstandenen Diisobutyraldehyde (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) unzweifelhaft fest.

Zunächst war es erforderlich, die Stellungen der beiden Sauerstoffatome festzustellen.

#### Acetylderivat.

7 g der Substanz wurden mit etwas mehr als der für zwei Hydroxyle berechneten Menge Acetylchlorid zusammengebracht und durch sechs Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler mit vorgestecktem Chlorcalciumrohre erhitzt. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, um etwa vorhandene Essigsäure zu entfernen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 18 mm Druck destillirte die Flüssigkeit bei 136—139° C. schwach gelb gefärbt mit an Acetylchlorid erinnerndem Geruche über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1572 g Substanz gaben 0·3698 g CO<sub>2</sub> und 0·1365 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O)
C . . . . .	64·15	64·52
H . . . . .	9·64	9·68

Es ist daher ein Monoacetat entstanden, also nur eine Hydroxylgruppe vorhanden.

### Oximversuch.

5·08 g Substanz wurden, mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung vereinigt, im Wasserbade am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt. Sodann trat ein scharfer Geruch auf. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Product ausgeäthert und hierauf im Vacuum destillirt.

Bei 16 mm Druck ging das Oxim bei 140° C. als farbloses, sehr zähflüssiges Öl über.

Die Elementaranalyse wurde mit vorgelegter, sorgfältig reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0·3948 g Substanz gaben 0·8671 g CO<sub>2</sub> und 0·3742 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O·(NOH)
C.....	59·9	60·38
H.....	10·53	10·69

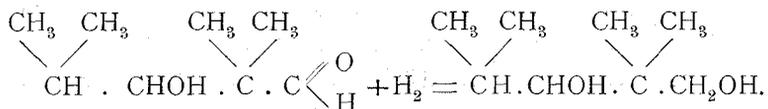
Darnach erscheint es sehr wahrscheinlich, dass der Körper die Constitution eines Aldoles besitze, eine Vermuthung, die aber erst durch entsprechende Resultate der Reduction einer- und der Oxydation andererseits zur Gewissheit werden kann.

### Reduction.

Ein Versuch, den Körper durch Behandlung mit Eisenfeilspänen und verdünnter Essigsäure in Glycol überzuführen, misslang, da das Product unangegriffen blieb. 2 g der Substanz wurden daher in wenig Alkohol gelöst und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit in Bezug auf das Polymere überschüssigem Natriumamalgam in kleinen Portionen versetzt. Es trat lebhaft Wasserstoffentwicklung ein. Nach beendigter Reaction wurde das noch immer schwach saure Gemisch ausgeäthert und das rückständige Öl unter Atmosphärendruck destillirt. Zuerst ging ein kleiner Vorlauf von 64—70° C. über,

also Isobutyraldehyd, der durch Dissociation des unveränderten Polymeren entstanden gedacht werden muss; sodann destillirte bei 223° C. constant das Glycol, welches erstarrte, den Schmelzpunkt 51° C. aufwies und als 2-,2-,4-Trimethylpentan-1-,3-diol angesprochen werden muss.

Die Reaction verlief also gemäss der Gleichung



Demnach müsste der Körper durch Oxydation in die entsprechende Oxysäure übergehen.

### Oxydation.

5·9 g der Substanz wurden in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit 3·2 g in Wasser gelösten Permanganates bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung entfärbte sich rasch unter Abscheidung von Braunstein, der sich nach zwei Wochen wieder gelöst hatte. Das ganze Gemenge wurde sodann mit Wasserdämpfen destillirt, um etwa entstandene flüchtige Producte aufzufangen. Aus dem Destillate konnte durch wiederholte Destillation eine kleine Menge eines Öles ausgeschieden werden, welches unter Atmosphärendruck fractionirt wurde. Von 64—76° C. gingen wenige Tropfen Isobutyraldehyd über (Dissociationsproduct des Polymeren) und von 120—130° C. eine geringe Menge Öles, welches dem Siedepunkte und Geruche nach als Diisopropylketon anzusehen sein dürfte.

Der Rückstand wurde abgedampft und obgleich er sauer war, noch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um etwa vorhandene fixe Säuren freizumachen, und ausgeäthert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieben sehr schöne, fast farblose Krystalle, welche, aus Äther umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, den Schmelzpunkt 92° C. zeigten.

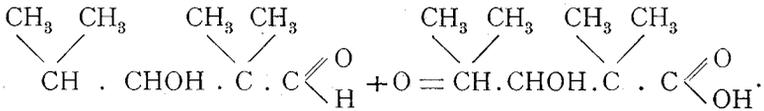
Die Elementaranalyse ergab:

0·3639 g Substanz gaben 0·7978 g CO<sub>2</sub> und 0·3135 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

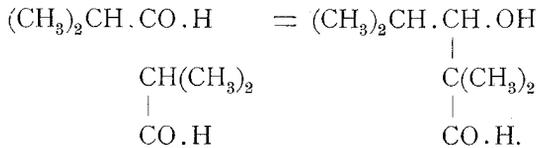
	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
C . . . . .	59·79	60·00
H . . . . .	9·57	10·00

Die Reaction ging demnach folgendermassen vor sich:



Die entstandene Säure ist daher identisch mit der von Fossek<sup>1</sup> entdeckten Oxysäure C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, deren Vorhandensein im ursprünglichen Reactionsgemenge Fossek's dadurch erklärt werden muss, dass das Polymere in Gegenwart von Luft sich zur Oxysäure oxydirte.

Nach alldem steht die Constitution des Körpers C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> fest, welcher als ein Aldol, entstanden aus zwei Molekülen Isobutyraldehyd, aufzufassen ist. Bei der Einwirkung von wässriger Kalilauge oder gesättigter Pottaschelösung findet also Aldolcondensation des Isobutyraldehyds statt gemäss der Gleichung



Zum Schlusse drängt es mich, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben, für die wichtigen Rathschläge, die er mir im Verlaufe meiner Arbeit zu Theil werden liess, und das grosse Interesse, das er derselben entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1896, S. 44.