

Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd

von

Alexander Just.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1896.)

Einer Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben entsprechend, unternahm ich es, die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd zu studiren. Falls hiebei die Condensation nach Analogie der Condensationen von Fossek vor sich ging, so liess sich ein Amylenglycol erwarten, und zwar im Sinne Fossek's ein Isopropyläthylenglycol. Kurz nach Beginn meiner Arbeit wurde von den Herren Apel und Tollens¹ eine Notiz veröffentlicht, in welcher sie von der Herstellung eines Amylenglycols aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd durch Kalk berichten. Diesen Körper nannten sie Pentaglycol und schrieben ihm die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ zu.

Es war nun meine Aufgabe, aufzuklären, ob und inwiefern die Condensation mit alkoholischem Kali im Sinne Fossek's vor sich gehe und die Constitution des etwa entstehenden Glycols zu erforschen.

Darstellung des Glycols.

Als Ausgangsproducte für meine Arbeit dienten käuflicher 40procentiger Formaldehyd und Isobutyraldehyd, der nach den

¹ Ber. 27, 1, 1087.

Angaben von Fossek aus der polymeren Form durch Rückverwandeln mittelst Schwefelsäure hergestellt war. Da nach den Beobachtungen von Fossek stets 2 Moleküle Isobutyraldehyd mit 1 Molekül eines anderen Aldehyds unter dem Einflusse von 1 Molekül Kali in Reaction treten, so nahm auch ich jene Gewichtsmengen, die diesem molecularen Verhältniss entsprachen. Auch bediente ich mich wie Fossek eines ungefähr 12procentigen alkoholischen Kalis.

Somit wurden 180 g Isobutyraldehyd mit 95 g 40procentigen Formaldehyd gemengt und portionenweise unter Kühlung in eine Lösung von 70 g Kalihydrat in 514 g absoluten Alkohol eingetragen. Die Mischung erwärmte sich nicht unbedeutend und nahm eine gelbliche Färbung an. Nach 12 Stunden wurde Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Kali zu binden. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt, worauf mit Äther extrahirt wurde. Die ätherische Schicht wurde dann von der wässrigen Lösung getrennt, welche behufs genauerer Untersuchung aufbewahrt wurde. Dann wurde der Äther abdestillirt. Als Rückstand blieb ein gelbliches Öl, aus dem bei längerem Stehen ein neutraler Körper in langen Nadeln herausfiel. Das Extrahiren mit Äther wurde solange wiederholt, als noch eine merkliche Menge Öl in den Äther ging. Dieses Öl wurde nun sammt den Krystallen, die sich beim Erwärmen wieder lösten, einer Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Drucke von 15 *mm* ging nach einem Vorlauf, der aus Alkohol und Wasser bestand, bei 125—130° eine farblose Flüssigkeit über, die zum Theil schon im Destillationsrohr, vollkommen aber in der Vorlage erstarrte. Der Kolbenrückstand bestand aus geringen Mengen harziger Producte, die jedenfalls durch Verharzung der Aldehyde entstanden waren.

Das Glycol.

Der Körper, der bei 125—130° übergang und zu einer festen Krystallmasse erstarrte, zeigte einen bei 127° liegenden Schmelzpunkt und siedete bei 747 *mm* Druck bei 206°. Er hat einen eigenthümlichen, nur schwachen Geruch und einen brennenden Geschmack. Er ist sehr hygroskopisch und in

Wasser sehr leicht löslich. Ebenso löst er sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, aus dem er beim Erkalten in prachtvollen Nadeln herausfällt. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen ist er ziemlich flüchtig. Der Analyse unterworfen, gab er folgende Zahlen:

- I. 0·296 g gaben 0·619 g CO₂ und 0·301 g H₂O.
 II. 0·322 g gaben 0·684 g CO₂ und 0·330 g H₂O.

	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	57·69	57·81	57·93
H	11·53	11·29	11·38

Um nun das Moleculargewicht zu bestimmen, wurde die Methode von Victor Meyer angewendet und so die Dampfdichte des Körpers, auf Luft bezogen, zu 3·581 gefunden, während sich für das Moleculargewicht 104 eine Dichte von 3·602 berechnet.

Als Heizflüssigkeit wurde Amylbenzoat verwendet.

Substanz $S = 0·111$ g.

Druck auf 0° reducirt $B = 749$.

Temperatur $t = 22^\circ$.

Tension des Wasserdampfes $w = 19·7$.

Verdrängtes Volumen $V = 27$.

Daher $D = 3·581$.

Somit ergibt sich nach den Ergebnissen der Elementaranalysen und der Dampfdichtenbestimmung für den Körper die Formel C₅H₁₂O₂.

Untersuchung der Säure, die bei der Condensation entstand.

Nach den Beobachtungen von Fossek über den Verlauf der Aldehydcondensationen war zu erwarten, dass ein Theil des Isobutyraldehyds zu Säure oxydirt werde. Um nun die bei der Reaction entstandene Säure zu bestimmen, wurde die wässerige Lösung, aus der das Glycol, wie oben erwähnt, mit Äther extrahirt wurde, etwas eingedampft. Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren abdestillirt. Im Rückstande blieb nur Kaliumsulfat. Das Destillat wurde in

zwei Theile getheilt. Von dem einen wurde mittelst Silberoxyd ein Silbersalz hergestellt und analysirt.

0·256 g gaben 0·1422 g Silber.

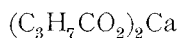
	Berechnet für
Gefunden	$C_3H_7CO_2Ag$
Ag. 55·54	55·38

Von dem anderen Theile wurde durch Absättigen mit Calciumcarbonat ein Kalksalz hergestellt und eine Krystallwasser- und Kalkbestimmung ausgeführt.

0·319 g gaben, im Toluolbade getrocknet, 0·0954 g Wasser ab.

Daraus berechnen sich 29·90% Wasser, während sich für 5 Molecüle Krystallwasser 29·60 berechnet. Um den Kalkgehalt zu bestimmen, wurde das wasserfreie Salz vom Gewichte 0·2236 g im Platintiegel am Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Das Gewicht des Calciumoxyds betrug 0·0592 g.

Daraus findet man 26·52% CaO, während sich für



26·16% CaO berechnet.

Die Säure, die bei der Condensation entstand, war also Isobuttersäure.

Das Glycoldiacetat.

Um den Alkoholcharakter des Körpers $C_5H_{12}O_2$ zu constatiren und zugleich die Anzahl der Hydroxylgruppen festzustellen, wurde das Acetat hergestellt.

Zu diesem Zwecke wurde der Körper im zugeschmolzenen Rohre mit Essigsäureanhydrid 2 Tage auf 150° im Kanonenofen erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann im Vacuum durch Abdestilliren von der Hauptmenge des Anhydrids befreit. Dann wurde mit verdünnter Sodalösung der Rückstand von noch anhängender Essigsäure befreit und der Ester der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter 20 mm Druck ging er als farblose Flüssigkeit bei 108° constant über.

Unter 740 mm Druck siedet das Acetat unzersetzt bei 212°. Das Acetat wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0·2112 g gaben 0·444 g CO₂ und 0·163 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₄
C	57·29	57·44
H	8·57	8·51

Es sind also thatsächlich zwei Hydroxylgruppen vorhanden, und der Körper C₅H₁₂O₂ ist als zweiwerthiger Alkohol zu betrachten.

Nun hat Fossek durch Condensation von Isobutylaldehyd mit alkoholischem Kali ein Glycol erhalten, das er als Diisopropyläthylenglycol anspricht. Wenn also die Condensation bei Isobutylaldehyd und Formaldehyd analog verlaufen wäre, so müsste dem Glycol C₅H₁₂O₂ die Constitution eines Isopropyläthylenglycols zukommen. Es wäre ein primär-secundäres Glycol von der Formel (CH₃)₂CH—CH(OH)—CH₂(OH). Ein solcher Körper ist bereits auf anderem Wege von Flavitzky¹ dargestellt worden, der es als farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit beschreibt. Das oben erwähnte Pentaglycol von Apel und Tollens wäre ein diprimäres Glycol von der Formel (CH₃)₂C(CH₂OH)₂. Welche von beiden Formeln dem hier abgehandelten Glycol zuzuschreiben war, musste die Oxydation lehren.

Die Oxydation.

Während ich noch mit der Oxydation beschäftigt war, erschien die bereits vorher angekündigte Fortsetzung der Arbeit von Apel und Tollens über das Pentaglycol in den Liebig'schen Annalen, Bd. 289, Heft 1, S. 36, und zwar war das Hauptproduct ihrer Oxydation, die mit Chromsäure vollführt wurde, Essigsäure.

Von meiner Seite wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung ausgeführt. Wenn das hier untersuchte Glycol Isopropyläthylenglycol war, so durfte man erwarten, Isobuttersäure oder vielleicht Glycolsäure und Aceton als Oxydationsproducte zu erhalten.

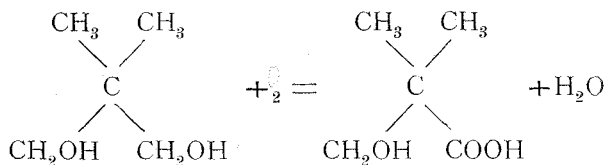
¹ Liebig's Annalen, 170, S. 352.

15 g Glycol wurden in Wasser gelöst und nun unter Erwärmung auf dem Wasserbad und unter Rückflusskühlung portionenweise so viel Permanganat in kalt gesättigter Lösung eingetragen, als der Rechnung nach genügte, um das Glycol in Aceton und Glycolsäure zu spalten, so zwar, dass auf 1 Molecül Glycol 3 Atome Sauerstoff abgegeben wurden. Als nach einiger Zeit unter reichlicher Braunsteinabscheidung Entfärbung eingetreten war, wurde vom Braunstein abfiltrirt und von der klaren, schwach alkalisch reagirenden Lösung die Hälfte abdestillirt, um die flüchtigen Producte zu entfernen. Das Destillat enthielt, in Wasser gelöst, ein flüchtiges, riechendes Öl, das durch mehrmaliges Destilliren auf die Hälfte und nachheriges Aussalzen mit Pottasche sich als Schicht abschied.

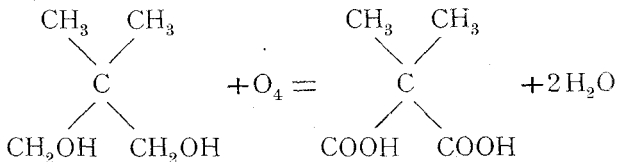
Dieses Öl, von dem nur eine sehr geringe Menge erhalten wurde, zeigte die Jodoformreaction und lieferte mit Natriumbisulfit eine feste, krystallisirte Verbindung, war also wahrscheinlich Aceton. Auf nähere Untersuchung wurde zu geringer Ausbeute wegen verzichtet. Der Kolbenrückstand wurde mit Äther extrahirt, um etwa unverändert gebliebenes Glycol zu entfernen, doch lieferte der Äther nach dem Abdestilliren keinen Rückstand. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt, um etwa vorhandene flüchtige Säuren zu isoliren. Als das Destillat nicht sauer reagirte, wurde die Destillation unterbrochen und der Destillationsrückstand, der also nur mehr eine fixe Säure enthalten konnte, mit Äther extrahirt.

Beim Verdampfen des Äthers blieb als Rückstand ein krystallinischer weisser Körper, der sauer reagirte, aber keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigte. Spätere Ätherextractionen lieferten ein sauer reagirendes syrupöses Product, das erst nach langem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure fest wurde. Von diesen Säuren, der festen und der syrupösen, wurden wiederholt Analysen gemacht, die aber auf keine Formel stimmten. Deshalb lag die Vermuthung nahe, dass man es hier mit einem Säuregemisch zu thun habe. Die Säure, und zwar der besser krystallisirte Theil, wurde nun partiell mit Calciumcarbonat abgesättigt. So erhielt ich vier Fractionen eines Kalksalzes, von welchen Elementaranalysen gemacht wurden.

Eine Fraction lieferte bei der Analyse ein Resultat, das annähernd auf eine Säure $C_5H_8O_4$, eine andere eines, das annähernd auf $C_5H_{10}O_3$ stimmte. Die Säure schien also ein Gemisch einer zweibasischen und einer Oxysäure zu sein. Demnach war weder Isobuttersäure, noch Glycolsäure erhalten worden und lag jetzt die Vermuthung nahe, dass das hier abgehandelte Glycol mit dem Pentaglycol von Apel und Tollens identisch sei. Ein solches Glycol konnte natürlich bei der Oxydation entweder die Oxysäure $C_5H_{10}O_3$ oder die zweibasische Säure $C_5H_8O_4$ liefern nach folgenden Reaktionsgleichungen:



und



1 Molecül Glycol braucht mithin 4 Atome Sauerstoff, um die zweibasische Säure zu ergeben. Da ich zur Oxydation nur 3 Atome Sauerstoff auf 1 Molecül Glycol verwendet hatte, so konnte ich nur ein Gemenge der beiden Säuren erhalten.

Demgemäss wurde ein zweiter Oxydationsversuch angesetzt unter sonst denselben Bedingungen, nur wurde jene Menge Kaliumpermanganat angewendet, welche auf ein 1 Molecül Glycol 4 Atome Sauerstoff abgeben konnte, damit das Glycol vollständig in die zweibasische Säure übergeführt werde. Auch diesmal erhielt ich ein flüchtiges Product in sehr geringer Ausbeute, das wieder die Jodoformreaction und die Bisulfitverbindung lieferte. Das sowohl, als auch die Färbung einer Lösung von Nitroprussidnatrium liessen auf die Anwesenheit von Aceton schliessen. Das Hauptproduct der Oxydation war auch jetzt wie bei dem früheren Versuche die fixe Säure.

Dieselbe wurde aus einem Äther umkrystallisirt und zeigte im zugeschmolzenen Röhrchen den Schmelzpunkt der Dimethylmalonsäure 185° . Die Elementaranalyse ergab:

- I. $0\cdot2972\text{ g}$ gaben $0\cdot497\text{ g CO}_2$ und $0\cdot164\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. $0\cdot3244\text{ g}$ gaben $0\cdot5424\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1768\text{ g H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden	
		I	II
C	45·45	45·60	45·76
H	6·06	6·13	6·05

Die Analysen stimmen also auf eine Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, eine Brenzweinsäure. Um zu beweisen, dass dies eine Dimethylmalonsäure sei, wurde die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Sowie alle Malonsäuren, sollte sie Kohlensäure abspalten und in eine Fettsäure, in unserem Falle Isobuttersäure, übergehen. Die Säure wurde mithin in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden war, der seinerseits wieder mit einem Kaliapparat in Verbindung stand, längere Zeit auf 190° erhitzt. Den Versuch quantitativ auszuführen, scheiterte an dem Sublimiren der Säure, die sogar in den Rückflusskühler hinauf sublimirte. Doch bewies eine beträchtliche Gewichtszunahme des Kaliapparates die Anwesenheit von Kohlensäure. Im Kölbchen blieb neben etwas unveränderter Dimethylmalonsäure Isobuttersäure zurück. Dieselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf von der zweibasischen Säure getrennt und in ein Kalksalz übergeführt, von dem eine Krystallwasser- und eine Kalkbestimmung gemacht wurden. $0\cdot3766\text{ g}$ des zwischen Filterpapier ausgepressten Salzes gaben beim Erhitzen im Toluolbade $0\cdot1132\text{ g}$ Wasser ab. Daraus berechnen sich $30\cdot08\%$ Wasser, während sich für 5 Molecüle Krystallwasser $29\cdot60$ berechnet.

$0\cdot2634\text{ g}$ des im Toluolbad getrockneten Salzes gaben $0\cdot0684\text{ g CaO}$.

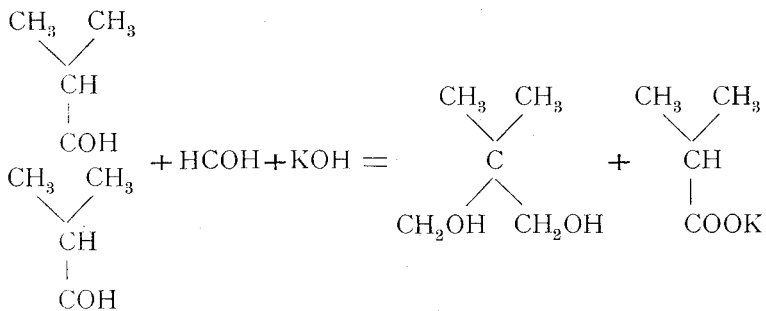
	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2\text{Ca}$
CaO	25·96	26·16

Die Säure war also Isobuttersäure, und somit hat sich die Säure $C_5H_8O_4$ als Dimethylmalonsäure erwiesen. Damit ist bewiesen, dass das hier abgehandelte Glycol die Constitution des Pentaglycols von Apel und Tollens besitzt und wohl ohne Zweifel damit identisch ist.

Nach der Genfer Nomenclatur muss es als 2, 2-Dimethylpropan 1, 3-diol bezeichnet werden.

Das Pentaglycol von Apel und Tollens schmilzt bei 129° . Leider ist der Siedepunkt weder des Glycols selbst, noch des Acetats in der oben erwähnten Abhandlung angegeben. Als Oxydationsproduct wurde dort Essigsäure erhalten, woraus aber auf seine Constitution nicht geschlossen werden kann.

Nach dem bisher Gesagten kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Condensation im Sinne folgender Gleichung verlaufen ist:



Mit der Untersuchung von Körpern, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol entstehen, bin ich derzeit noch beschäftigt und hoffe, bald darüber berichten zu können.

Zum Schlusse meiner Arbeit komme ich einer angenehmen Pflicht nach, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrath Adolf Lieben meinen tiefsten und wärmsten Dank abstatte für die förderlichen Rathschläge, mit denen er mir bei meiner Arbeit an die Hand ging.