

Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds

(II. Mittheilung)

von

Dr. Leopold Kohn.

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

(Vorgelegt in der Sitzung vom 4. März 1897.)

Das Valeraldol.

In meiner ersten Mittheilung über das Valeral¹ habe ich als Einwirkungsproduct des alkoholischen Kalis auf Isovaleraldehyd neben dem durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen des Aldehyds hervorgehenden Dimethyl-2,6-Hepten-3-Methylal-3 $C_{10}H_{18}O$ den Körper $(C_5H_{10}O)_n (= C_{10}H_{20}O_2?)$ beschrieben, die vollständige Aufklärung seiner Constitution ferneren Versuchen anheimstellend. Die nächstliegende Annahme war wohl die, dass diese Verbindung das vom Valeral derivirende Aldol sei und die Condensation in zwei aufeinander folgenden Phasen vor sich gehe: Aneinanderlagerung zweier Moleküle Valeral zum Aldol, dann Bildung des ungesättigten Aldehyds durch Wasserentziehung. Daraus folgte die Möglichkeit, durch passende Wahl der Bedingungen die Condensation nur bis zur Bildung des Aldols schreiten zu lassen und dies so in grösserer Menge zu isoliren. Ich versuchte daher, in der Absicht, einerseits mehr von dem besagten Körper zu erhalten, andererseits schon durch die Art der Entstehung einen Anhaltspunkt für die Constitution zu gewinnen, das condensirende Agens in mildeste Form anzuwenden.

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 126 ff.

In 50 g Valeral wurden bei möglichst niedriger Temperatur (10—15°) — bei tieferen Temperaturen findet, wie bereits früher erwähnt, keine Einwirkung statt — von einer 10% alkoholischen Kalilösung so lange zutropfen gelassen, bis der Geruch nach Valeral gerade verschwunden ist. Dies war nach Eintragen von etwa 10 g — dem fünften Theil der sonst von mir angewandten Menge des Agens — der Fall. Die Flüssigkeit hatte auffallend dickliche Consistenz angenommen, ohne sich gelb zu färben. Es wurde sogleich — noch unter Kühlung — das Kali neutralisirt, das Reactionsproduct mit Wasser gut gewaschen und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde das dicke, farblose, schwach nach Valeral riechende Öl im luftverdünnten Raume ($b = 17 \text{ mm}$) fractionirt. Hierbei ging zunächst unverändertes Valeral über, dann aber destillirte — ohne dass eine Fraction beim Siedepunkte des $C_{10}H_{18}O$ (80°) erhalten wurde — das gesammte Product bei 120—122°. Im Kolben blieb nichts Höhersiedendes zurück.

Nach nochmaliger Destillation erwies sich der Körper als analysenrein. Siedepunkt 120° bei 18 *mm*.

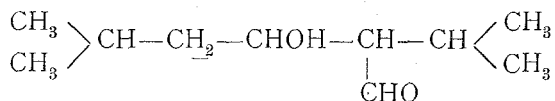
- I. 0·2440 g Substanz gaben 0·2526 g H_2O und 0·6249 g CO_2 .
 II. 0·1985 g Substanz gaben 0·2065 g H_2O und 0·5082 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{10}O$
H	11·51	11·56	11·62
C	69·84	69·82	69·76

Der Körper stellt also wieder ein neues Polymeres des Valerals vor, und zwar ein in allen seinen Eigenschaften von dem früher beschriebenen — Siedepunkt (18 *mm*) 140—146° — scharf unterschiedenes. Er ist dick, farblos, von schwachem, etwas an Valeral erinnernden Geruch, reagirt neutral, oxydirt sich nicht beim Stehen an der Luft und wird, in Röhren eingefüllt, beim längeren Aufbewahren so zäh, dass er nicht mehr fließt. Zur Krystallisation habe ich ihn nicht bringen können. Die Untersuchung dieses Körpers hat mich dazu geführt, ihm

— wie das Folgende zeigen wird — mit Sicherheit die Formel eines Valeraldols



(Dimethyl-2, 6-Heptan-4-ol-Methylal-3)

beizulegen.

Was zunächst die Darstellung des Körpers anlangt, so erwies sich seine Bereitung mit alkoholischem Kali als sehr precär. Findet nämlich bei der Einwirkung des condensirenden Agens eine etwas lebhaftere Erwärmung statt, oder wird ein wenig mehr als die zur Bildung des Aldols gerade nöthige Menge Alkalis zutropfen gelassen, ja, bleibt nur das einmal entstandene Product — selbst in der Kälte — längere Zeit mit der kalischen Flüssigkeit in Berührung, so geht die eingeleitete Reaction weiter und das Aldol wandelt sich in die beiden von mir beschriebenen Condensationsproducte um. Dies ist auch der Grund, warum mir die Bildung dieses intermediär entstehenden und unbeständigen Zwischenproductes bei meinen früheren Versuchen — da ich mehr Kali anwandte und länger stehen liess — entgangen war.

Theils um mir auf anderem Wege besser dieses Aldol zu verschaffen, theils auch um alte, oft sich widersprechende Angaben in der Literatur des Valerals zu überprüfen, habe ich andere Condensationsmittel versucht und damit meinen Zweck erreicht.

So bewirkt trockene Potasche (Gäss und Hell 1875) mit Valeral, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, Bildung meines Aldols, und ist die von den genannten Autoren gemachte Annahme,¹ dass dieses »polymere zähe Öl die trimoleculare Modification mit Sauerstoffbindung sei«, also nicht richtig. Die auf gleiche Weise zu erhaltenden Krystalle von Bruylants² konnte ich nicht beobachten. Bei längerem Stehen mit Valeral liefert auch trockene Potasche den ungesättigten Aldehyd

¹ Ber. 8, 369; Dissertation, Freiburg i. B., 1876.

² Ber. 8, 414.

$C_{10}H_{18}O$, wie ich aus einer von Herrn Hofrath Lieben vor Jahren angesetzt und mir gütigst zur Verfügung gestellten Probe entnehmen konnte. Wie trockene Potasche wirkt concentrirte Potaschelösung. Bei Zimmertemperatur entsteht Aldol; desgleichen durch wenig verdünnte Natronlauge in der Kälte. Natriumacetat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei Wasserbadwärme unter langsamer Aldolbildung, beim höheren Erhitzen (140° im Rohr) unter Bildung der beiden Condensationsproducte. Als bestes Mittel zur Aldoldarstellung erweist sich festes Ätzkali, das Borodin schon 1872 zu einem »polymeren, zähen Öl, das dem Wurtz'schen Aldol an die Seite gestellt werden kann«, geführt hatte. Doch kann ich seine Angabe,¹ dass die Bildung bei 0° verlaufe, nicht bestätigen — da ich bei so tiefen Temperaturen eine Einwirkung nie erzielte — auch erhielt ich nie das Product in fester Form. Zweckmässig verfährt man so:

In Valeral wird bei gewöhnlicher Temperatur ganz wenig festen Kalis eingetragen. Nach wenigen Minuten findet lebhafte Erwärmung statt, und es muss rasch und ausgiebig gekühlt werden. Wenn die von fortwährender Erwärmung begleitete Reaction zu Ende ist, ist die Flüssigkeit ausserordentlich dick geworden und hat den Geruch nach Valeral verloren. Es wird — noch in der Kälte — Wasser zugesetzt, mit Kohlensäure neutralisirt, mit Wasser gut gewaschen und das Öl getrennt. Ich habe mich späterhin stets dieser Darstellungsweise, welche den gesammten Aldehyd quantitativ in reines Aldol umsetzt, bedient und das entstandene Product zu vielfachen Versuchen direct ohne weitere Reinigung verwendet.

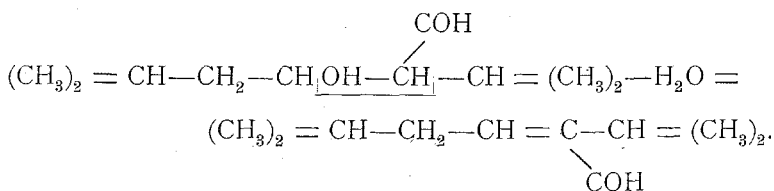
Die Reinigung durch Destillation im Vacuum begegnet nämlich grossen Schwierigkeiten und ist oft mit bedeutenden Verlusten verbunden. Denn während sich manchmal das Aldol im luftverdünnten Raume leicht destilliren lässt, zerfällt es zu anderen Malen beim Erhitzen im Vacuum — selbst in sehr gutem — vollständig und glatt im monomolecularen Valeral. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist mir nicht ganz klar. Vielleicht ist der Zerfall durch eine verunreinigende Spur

¹ Ber. 5, 481; 6, 983.

anhaltenden Alkalis oder Säure bedingt. Die ganz gleichen auffälligen Erscheinungen haben übrigens Brauchbar¹ und Franke² bei der Vacuumdestillation des Isobutyraldols beobachtet. Man pflegte sonst solchen ausnehmend leichten Zerfall in die Componenten einer durch Sauerstoff bewirkten Verkettung der Einzelmoleküle zuzuschreiben, es zeigt sich aber, dass derselbe auch bei Körpern eintritt, denen unzweifelhaft ununterbrochene Kohlenstoffkette zuzuschreiben ist.

Anders verhält sich das Valeraldol beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Im Gegensatz zu seinem Analogon aus Isobutyraldehyd, welches auch hiebei glatt in monomolecularen zerfällt,³ liefert es dadurch neben wenig Valeral hauptsächlich den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und etwas von höherem Condensationsproduct. Die gleiche Umwandlung erleidet es durch Erhitzen mit einem Tropfen Schwefelsäure. Überhaupt ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser aus diesem Körper unter Bildung von $C_{10}H_{18}O$ sehr ausgeprägt. Stehenlassen des Aldols mit etwas Alkali oder Säure bewirkt diesen Wasser- austritt, im letzteren Falle auch unter geringem Zerfall in Valeral.

Schon dieses Verhalten wies deutlich auf den Aldol- charakter der Verbindung hin, aus welchem sich die Begierde zur Bildung des Isopropylisobutylakroleins leicht erklärt:



Doch ist es mir auch gelungen, andere Beweise für diese Auffassung zu erbringen.

Oximirung.

15 g Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxyl- aminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 643

² Ebenda, 674.

³ Ebenda, 639.

einige Stunden stehen gelassen, nach Abdestilliren des Alkohols das entstandene Reactionsproduct ausgeäthert und dann im Vacuum fractionirt. Hierbei resultirt eine im Siedepunkte dem Valeraldoxim entsprechende, dann eine nach Siedepunkt und Eigenschaften mit dem von mir früher erhaltenen¹ Oxime des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ identische Fraction, endlich geht (bei 169° unter 25 mm Druck) ein ausserordentlich dickes, fast farbloses, eigenthümlich riechendes Öl über, das aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Es stellt nach der Analyse das Oxim des Aldols vor.

0.4418 g Substanz gaben 0.4442 g H_2O und 1.0438 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO_2$
H	11.18	11.23
C	64.43	64.17

Die Begierde des Aldols, Wasser abzuspalten, erhält sich auch in diesem seinen Derivat. Schon bei nochmaliger Destillation im Vacuum erniedrigt sich der Siedepunkt des Oxims bedeutend und das Destillat besteht schon zum grossen Theile aus dem Oxim des ungesättigten Aldehyds, wie die Analyse lehrt:

0.3362 g Substanz gaben 0.3370 g H_2O und 0.8410 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_{21}NO_2$	$C_{10}H_{19}NO$
H	11.15	11.23	11.24
C	68.22	64.17	71.00

Beim Behandeln des Oxims mit Essigsäureanhydrid findet wohl Nitrilbildung statt, gleichzeitig verläuft die Wasserabspaltung aber auch in der anderen Weise und es resultirt das von mir schon früher beschriebene² Nitril der Säure $C_{10}H_{18}O_2$, mit dem es leicht identificirt werden konnte.

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 136.

² Ebenda, 17, 140.

tungen. Dennoch glaube ich, die obige Formel für meine Säure beibehalten zu dürfen. Denn auch Franke hat sich bei der Untersuchung¹ seiner β -Oxycaprylsäure $C_8H_{16}O_3$ — die ein genaues Analogon der meinen vorstellt und deren Constitution zweifellos feststeht — im Gegensatze zu den Angaben von Hantzsch-Wohlbrück befunden, desgleichen Reformatzky,² und letzterer hat auch nachgewiesen, dass den von Hantzsch als Hydracrylsäuren angesprochenen Oxyssäuren thatsächlich eine andere Constitution zukommen dürfte.

Ich habe auch versucht, die Hydroxylgruppe im Molekül des Aldols durch Darstellung eines Acetylderivates nachzuweisen. Mehrere darauf abzielende Versuche blieben aber insoferne erfolglos, als das einwirkende Agens — Acetylchlorid — eine Wasserabspaltung hervorrufft und als Reactionsproduct stets der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ resultirt.

Der leichte Austritt der Hydroxylgruppe ist auch der Grund, warum die Reduction des Aldols nicht die gewünschten Resultate ergab. Dieselbe sollte zu einem β -Glycol führen — demselben, das aus Valeral selbst darzustellen ich mich vergeblich bemüht habe — dessen Studium viel Interesse erweckt hätte. Doch alle von mir angewandten Reductionsmittel (Eisen und Essigsäure, Natriumamalgam in saurer alkalischer und neutraler Lösung, Aluminiumamalgam, Natrium in alkoholischer, durch Essigsäure genau neutral gehaltener Lösung) bewirken, insoferne sie das Aldol angreifen, neben geringem Zerfall in Valeral hauptsächlich Wasserabspaltung unter Bildung des $C_{10}H_{18}O$, und ich habe diese Körper, sowie deren Reductionsproducte nachweisen können, nie aber das gewünschte Glycol erhalten.

Schwierigkeiten dieser Art ist Brauchbar³ bei der Acetylierung und Reduction des Isobutyraldols nicht begegnet — aber Wurtz bei der Reduction des Aldols⁴ —, wohl weil das Fehlen der Methylengruppe im Isobutyraldehyd eine Wasserabspaltung aus seinem Aldol unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 92.

² Ber. 28, 2842; siehe auch Barylowsch, ebenda 2464.

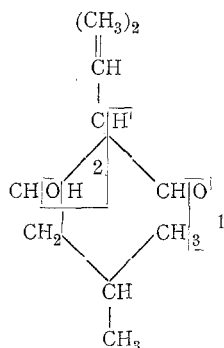
³ Monatshefte für Chemie, 17, 644 f.

⁴ J. pr. Ch., N. F., 5, 457; 7, 322.

nicht leicht möglich macht, wofür hier wieder die Tendenz zur Bildung des Glycols auftritt.¹

Durch die hier beschriebenen Versuche zum Studium des Valeraldols bin ich von der Untersuchung des Eingangs erwähnten, bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Valeral entstehenden Körpers von der Formel $(C_5H_{10}O)_n$ ein wenig abgelenkt worden. Auf diese Verbindung bezieht sich zweifelsohne eine vor kurzem erschienene Notiz von A. Reychler,² der dieses Polymere als Hauptproduct beim vierstündigen Erhitzen von Valeral mit Potasche erhalten hat, ohne hiebei auch auf den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ zu stossen. Die letztere Angabe kann ich nach Wiederholung seiner Versuche nicht bestätigen. Man erhält auch auf dem von Reychler eingeschlagenen Wege das Condensationsproduct $C_{10}H_{18}O$ und jenen bei $140-146^\circ$ im Vacuum siedenden Körper $(C_5H_{10}O)_n$, dessen Eigenschaften im Übrigen Reychler in vollster Übereinstimmung mit meinen Angaben beschreibt. Wenn nun Reychler für diese Verbindung die Formel des Aldols glaubhaft machen will, so lässt sich dagegen anführen, dass diese Formel mit Sicherheit einem anderen, von dem besagten Körper völlig verschiedenen Producte zukomme.

Und wenn endlich Reychler vermuthet, aus dem Valeraldol durch Wasserabspaltung im Sinne 1 zur Gruppe der Terpene gelangen zu können,



¹ Monatshefte für Chemie, 17, 642.

² Ber. 1896, Ref. 1152; Bull. soc. chim., (3) 15, 970—973.

so ist diese allerdings verlockende Combination, die auch mir eine Zeit lang vorgeschwebt hat, dadurch erklärlich, dass der genannte Forscher eben nicht das wahre Aldol in Händen gehabt hat, sonst würde er bald erkannt haben, dass es wohl leicht Wasser abspaltet, aber im Sinne von 2.

Ich hoffe übrigens bald auch über die Constitution des noch fraglichen Körpers entscheidende Versuche mittheilen zu können.

Es ist mir ein Bedürfniss, Herrn Hofrath Lieben für das rege, meinen Versuchen zugewandte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.
