

# Über Propionaldol

von

**August Thalberg.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1898.)

Bekanntlich haben Lieben und Zeisel<sup>1</sup> durch Condensation des Propionaldehyds mit Natriumacetat das Methyläthylakrolein erhalten. Fussend auf die in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Brauchbar,<sup>2</sup> Franke<sup>3</sup> und Kohn,<sup>4</sup> welche die Gewinnung neuer Aldole kennen lehrten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben versucht, das noch fehlende Glied in der Reihe der einfachen Aldole, das Propionaldol daran anzuschliessen, welches sich bei der Lieben-Zeisel'schen Reaction wahrscheinlich intermediär gebildet hat, aber unter den von den Forschern angewendeten Bedingungen nicht festgehalten wurde.

Ich habe, den früher genannten Autoren folgend, Pottaschenlösung als condensirendes Agens angewandt.

Gleiche Volumina von concentrirter Pottaschenlösung und Propionaldehyd (bereitet nach Lieben und Zeisel<sup>5</sup>) wurden in gut geschlossenem Gefässe bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die Schichten sich nicht mischten. Nach einer Stunde trat eine von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein; es erfolgte Concentraction des Volumens, der

---

<sup>1</sup> Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, IV, 16.

<sup>2</sup> Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 637.

<sup>3</sup> Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 672.

<sup>4</sup> Kohn, Monatshefte für Chemie, XVII, 190.

<sup>5</sup> Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, IV, 14.

Geruch nach Aldehyd verschwand und machte sich dagegen ein starker Geruch nach Methyläthylakrolein bemerkbar.

Die lebhaftete Erwärmung muss vermieden werden, wenn man gute Ausbeuten an Aldol erhalten will, da sonst die Reaction zu weit geht und zu Methyläthylakrolein führt, das ich in manchen Fällen in mehr oder minderem Masse im Reactionproduct nachweisen konnte.

Nachdem die Reaction verlaufen war, war die obere Schichte ölig und dick geworden. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter von einander getrennt. Die ölige wurde mit Wasser gewaschen, um die daran haftende Pottasche zu entfernen, die wässrige Schichte dagegen ausgeäthert, der Äther abdestillirt und das zurückbleibende dicke Öl mit der Hauptmenge vereint und im Vacuum destillirt.

Nach mehrfachem Fractioniren ging die Hauptmenge unter einem Drucke von 23 *mm* bei 94—96° constant über. Dieser Körper zeigte sich als eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, die bei längerem Stehen sehr dick wurde, aber nicht erstarrte.

Die Elementaranalyse dieses Productes ergab folgende Resultate:

0·2284 g Substanz gaben 0·5243 g CO<sub>2</sub> und 0·2115 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></u>
C . . . . .	62·60	62·07
H . . . . .	10·29	10·34

Kohlenstoff wurde immer etwas zu viel gefunden, wahrscheinlich in Folge geringer Verunreinigung mit Methyläthylakrolein. Dem Körper kommt also die empirische Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> zu. Schon seine äusseren Eigenschaften sprechen für die Constitutionsauffassung des Körpers als ein Aldol und er fügt sich auch nach seinem Siedepunkte in die Reihe der anderen Aldole ein.

Acetaldol . . . . . 75—80° bei 20 *mm* Druck  
Propionaldol . . . . . 94° » 20 *mm* »

Isobutyraldol<sup>1</sup> . . . . . 105° bei 20 *mm* Druck  
 Valeraldol . . . . . 123° » 20 *mm* »

Im Wasser ist Propionaldol löslich. Seine Eigenschaften beim Erhitzen scheinen zwischen denen des Acet- und Isobutyraldol, respective Valeraldol zu liegen. Beim Erhitzen beim gewöhnlichen Drucke liefert er nämlich so wie Valeraldol den monomolecularen Aldehyd, neben dem unter Wasseraustritt entstehenden, ungesättigten Aldehyd, hier Methyläthylakrolein; bei der Destillation im Vacuum ist der Körper dagegen unzersetzt flüchtig.

Es ist mir auch gelungen, folgende directe Beweise für die Auffassung des Körpers als Aldol zu gewinnen.

#### Oximirung.

10 *g* frisch bereitetes Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in wässriger Lösung zusammengebracht und im Wasserbade am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt; sodann trat ein scharfer Geruch auf, das Gemenge wurde mit Äther ausgezogen und der Ätherrückstand im Vacuum destillirt. Unter 22 *mm* Druck ging das Oxim constant bei 140° als ein dickes, gelb gefärbtes Öl über.

Die Elementaranalyse, die mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurde, gab folgende Zahlen:

0·2705 *g* Substanz gaben 0·5421 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2435 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ONOH
C . . . . .	54·65	54·96
H . . . . .	10·00	9·92

Durch diesen Versuch scheint das Vorhandensein der Aldehydgruppe bewiesen.

<sup>1</sup> Brauchbar (Monatshefte für Chemie, XVII, 640) fand den Siedepunkt bei verschiedenen Destillationen innerhalb 90—120° liegend, weil das Isobutyraldol nur unter Zersetzung destillirt. Es ist der hier angegebene Siedepunkt kein genauer, sondern stellt einen ungefähren Mittelwerth vor.

Von Interesse mag eine Zusammenstellung der Siedepunkte der bis jetzt erhaltenen Aldoloxime sein, umso mehr als die Siedepunkte der Aldoloxime sich schärfer ermitteln liessen als die der Aldole selbst; es sieden:

Oxim des Propionaldol bei .....	140°	und	22 <i>mm</i>
» » Isobutyrcetaldols <sup>1</sup> bei .....	137—139°	»	19 <i>mm</i>
» » Isobutyraldol <sup>2</sup> bei .....	140°	»	16 <i>mm</i>
» » Isobutyraldol <sup>3</sup> bei .....	150—152°	»	20 <i>mm</i>
» » Valeraldol <sup>4</sup> bei .....	169°	»	25 <i>mm</i>

Die Aldolformel wird weiters gestützt durch das Verhalten bei der Reduction.

### Reduction.

Der Versuch, den Körper durch Behandlung mit Eisenfeilspänen und verdünnter Essigsäure zu reducirn, blieb erfolglos. Sehr wirksam zeigte sich die Einwirkung des von Lieben schon seit langer Zeit als Reductionsmittel benützten Aluminiumamalgams. Bei einem Versuche, den ich mit einer wässerigen Lösung von 10 g Aldol ausführte, wurde, nachdem sich im Laufe einiger Tage das eingetragene Aluminium in Hydroxyd verwandelt hatte, vom Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das wässrige Filtrat wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, wodurch zuerst Wasser, dann bei 125—126° unter 26 *mm* Druck eine farblose dickliche Flüssigkeit überging, deren Menge der des verwendeten Aldols entsprach.

Dieses Product, das ich bisher nicht in fester Form zu erhalten vermochte, destillirte bei gewöhnlichem Druck, unzersetzt bei 214° und erwies sich bei der Elementaranalyse als das erwartete Glycol.

<sup>1</sup> Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, XIX.

<sup>2</sup> Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 645 und Franke ebenda XVII, 674.

<sup>3</sup> Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, XIX.

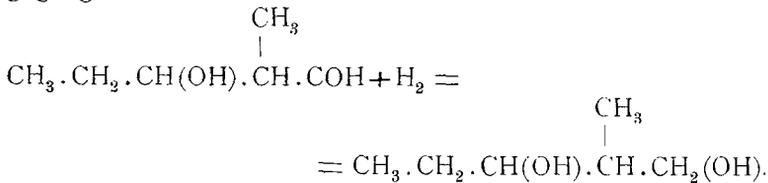
<sup>4</sup> Kohn, Monatshefte für Chemie, XVIII, 207.

0·2699 g Substanz gaben 0·5974 g CO<sub>2</sub> und 0·289 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	60·37	61·01
· H . . . . .	11·89	11·86

Die Reduction ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Mit diesem Glycol ist ein neuer Repräsentant der noch wenig bekannten β-Glycole aufgefunden worden, über dessen Verhalten noch später berichtet werden soll.

Eine weitere Stütze für die Aldolconstitution liefert die

### Oxydation.

20 g Aldol wurden mit den berechneten, in Wasser gelösten Mengen Permanganat in schwach saurer Lösung stehen gelassen. Das Gemisch entfärbte sich bald unter Ausscheidung von Braunstein und wurde hierauf mit Wasserdämpfen destillirt.

Ich trennte so die flüchtige Säure von der fixen. Der übergegangene flüchtige Theil wurde als Propionsäure erkannt, wie die Analyse des aus der flüchtigen Säure dargestellten Baryumsalzes zeigt.

0·5285 g Baryumsalz (im Toluolbade bis zum constanten Gewicht getrocknet) gaben:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Ba(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Ba . . . . .	48·61	48·41

Der Rückstand wurde, da sich die freie Säure mit Äther schwer ausziehen liess, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und



Die Constitution meiner Säure lässt sich auch dadurch feststellen, dass sie bei der Oxydation Diäthylketon liefert, welches auch bei der durchgreifenden Oxydation des Aldols entsteht und nur bei dem früheren Oxydationsversuche, in Folge zu geringer Menge, nicht untersucht werden konnte.

Es wurden zu diesem Versuche 10 g Aldol mit der für zwei Sauerstoffe berechneten Menge Permanganat in wässriger Lösung zusammengethan.

Das Gemisch entfärbte sich rasch, indem Braunstein ausfiel.

Die schwach alkalische Lösung wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein gelbes, stark riechendes Öl überging.

Dieser Körper fractionirt, ergab einen kleinen Verlauf von Propionaldehyd, eine kleine Menge, die bei 100—107° überging und schliesslich eine grössere Menge von Methyläthylakrolein.

Die Fraction von 100—107° wurde mehrfach destillirt und Keton analysenrein erhalten.

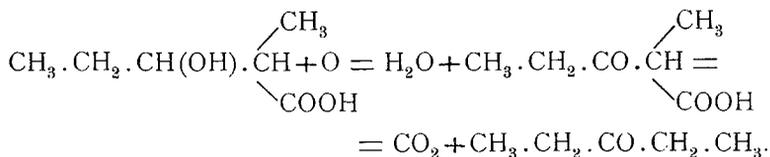
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3058 g Substanz gaben 0·7775 g CO<sub>2</sub> und 0·3107 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C.....	69·34	69·76
H.....	11·29	11·62

Die Bildung des Ketons aus Aldol, respective Oxysäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



Zum Schlusse dieser Mittheilung gestatte ich mir, Herrn Hofrath Lieben für die mir ertheilten Rathschläge und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen besten und wärmsten Dank auszusprechen.