

# Über die Condensation der Fettaldehyde mit Propionsäure (ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction)

von

**Franz Kietreiber.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1898.)

## I. Isobutyraldehyd und propionsaures Natrium.

Die Perkin'sche Reaction wurde in ihrer ursprünglichen Form — Erhitzen eines Aldehydes mit dem Natriumsalz einer Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (oder einem anderen Säureanhydrid) — nur zur Gewinnung einiger weniger Glieder der Ölsäurereihe benutzt,<sup>1</sup> und zwar sind die bisherigen Versuche lediglich mit essigsaurem Natrium ausgeführt worden. Es schien nicht uninteressant, den Verlauf der Reaction auch bei dem Natriumsalze der nächst höheren Fettsäure zu verfolgen und so ging ich auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben daran, zunächst die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid zu studiren.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir vor Allem möglichst reine Ausgangsmaterialien dar: den Isobutyraldehyd durch Oxydation von Isobutylalkohol mittelst Chromsäuregemisches in einer Kohlensäureatmosphäre und Reinigung durch Polymerisation

---

<sup>1</sup> Schneegans, Ann. 227, 48 (1885).

(Siedepunkt  $64\text{--}66^\circ$ )<sup>1</sup>, das propionsaure Natrium durch vorsichtige Neutralisation verdünnter Propionsäure mit Natronlauge und Erhitzen des Abdampfrückstandes im Luftbad auf  $120^\circ$  zur Befreiung vom Krystallwasser, das Propionsäureanhydrid durch Destillation aus dem käuflichen.

Äquimoleculare Mengen propionsaures Natrium (sehr fein gepulvert, da es ungelöst bleibt), Isobutyraldehyd, Propionsäureanhydrid wurden in Röhren aus schwerschmelzbarem Kaliglas im Schiessofen auf die Temperatur von  $190\text{--}200^\circ$  (die günstigste in diesem Falle) durch 30 Stunden erhitzt.

Wie bei den eingangs erwähnten Versuchen mit dieser Reaction zeigte sich auch hier, dass das Gelingen derselben vom Einhalten bestimmter Temperaturgrenzen wesentlich abhängig ist. Ich machte Vorversuche bei den verschiedensten Temperaturen:  $130\text{--}150^\circ$ ,  $150\text{--}170^\circ$ ,  $170\text{--}180^\circ$ ,  $180\text{--}190^\circ$ ,  $200\text{--}220^\circ$ , indess fast alle ohne besonderen Erfolg. Auch war es vorsichtshalber und zur eventuellen Vereinfachung der Reaction zweckmässig, als Condensationsmittel das dem Natriumsalz entsprechende Anhydrid der Propionsäure zu verwenden.<sup>2</sup>

Beim Öffnen der Röhren nach dem Erhitzen im Schiessofen entwich ein Gas, das sich als Kohlensäure erwies. Ich behandelte den Röhreninhalt zunächst mit Wasser, wobei ein Theil in Lösung ging, während sich der Rest als dickes, gelbes, obenauf schwimmendes Öl abschied, das im Scheidetrichter und durch Ausäthern von der wässrigen Schichte getrennt wurde.

Die wässrige Lösung enthielt nichts anderes als Propionsäure, respective deren Natriumsalz.

Das Öl schüttelte ich mit verdünnter Sodalösung gut durch, um die enthaltenen freien Säuren zu binden und vom neutralen Körper trennen zu können. Letzterer wurde mit Äther ausgezogen und bestand aus Condensationsproducten des Isobutyraldehydes.

Durch wiederholtes Ansäuern der alkalischen Lösung mit kleinen Mengen Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther

<sup>1</sup> Fossek, Monatshefte für Chemie 2, 614.

<sup>2</sup> Vergl. Eibs, Synthet. Darstellungsmethoden der Kohlenst. Verb. I, S. 217 ff. (Leipzig, 1889).

wurden die Säuren freigemacht und nach Verjagung des Lösungsmittels der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Drucke von 15 *mm* erhielt ich ausser unveränderter Propionsäure eine Fraction der erwarteten ungesättigten, einbasischen Säure, welche bei 115—116° constant überging. Die Ausbeute war allerdings gering und betrug kaum 20% vom angewendeten Aldehyde.

Die Säure bildete eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, schwach brenzlichem Geruche, erstarrte in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

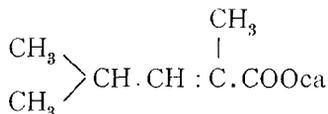
Da in der Perkin'schen Reaction immer  $\alpha$ ,  $\beta$ - ungesättigte Säuren entstehen, war auch hier die Bildung einer solchen Säure wahrscheinlich, was unter Anderem durch den Umstand bewiesen wurde, dass ich im Reactionsgemisch, wie oben erwähnt, alle Säuren durch Natriumcarbonat binden konnte. Solches wäre nicht der Fall gewesen, wenn nebenher auch eine  $\beta$ ,  $\gamma$ - ungesättigte Säure, respective ihr Lacton sich gebildet hätte.

Aus der Säure stellte ich mir das Kalksalz dar. Hiezu wurde sie mit Kalkmilch, die aus einem auf seine Reinheit geprüften Calciumoxyd bereitet worden war, am Rückflusskühler bis zur bleibenden alkalischen Reaction gekocht; das Erhitzen war nöthig, weil der Ätzkalk die Säure theilweise mechanisch einhüllte und so das Durchgreifen der Reaction in der Kälte erschwerte.

Die Flüssigkeit wurde heiss vom ungelösten Kalk abfiltrirt und aus der Lösung durch genauestes Neutralisiren mit Oxalsäure der noch überschüssige Kalk abgeschieden. Durch Eindunsten der filtrirten Lösung, wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhielt ich das Kalksalz in weissen, prachtvoll seidenglänzenden, federförmigen Krystallen, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich waren.

Bei ihrer Analyse begegnete ich Schwierigkeiten, die mich lange Zeit in der Arbeit aufhielten.

Aus der Formel



lassen sich folgende Procentzahlen berechnen:

$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 57 \cdot 14 \\ \text{H} \dots\dots\dots 7 \cdot 48 \\ \text{Ca} \dots\dots\dots 13 \cdot 61. \end{array}$$

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz sorgfältig getrockneten Salzes lieferte mir nachstehende Resultate:

0·2213 g Substanz gaben 0·4494 g CO<sub>2</sub>, als Summe der CO<sub>2</sub> aus dem Kaliapparate mit 0·4222 g und aus dem rückständigen CaCO<sub>3</sub> mit 0·0272 g, 0·15 g H<sub>2</sub>O und 0·0416 g CaO.

In 100 Theilen:

$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 55 \cdot 38 \\ \text{H} \dots\dots\dots 7 \cdot 57 \\ \text{Ca} \dots\dots\dots 13 \cdot 43, \end{array}$$

worin der Kohlenstoff von der Berechnung stark abweicht.

Ich vermuthete anfangs, dass die Bereitung des Kalksalzes nicht genügend vorsichtig ausgeführt worden sei und den Analysenfehler involvire, vermied deshalb das Abdampfen der wässerigen Lösung des Kalksalzes am offenen Wasserbade und dunstete dieselbe nur im Vacuum über Schwefelsäure ein. Um ferner allfalls beigemengte Verunreinigungen zu beseitigen, unterwarf ich das Salz einerseits der fractionirten Krystallisation im Vacuum und analysirte die Fractionen, vier an der Zahl, einzeln für sich, andererseits führte ich an der aus dem Kalksalze durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern wiedergewonnenen freien Säure mittelst Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther eine Trennung in mehrere Fractionen durch, deren Kalksalze separat analysirt wurden. Endlich konnte das Kalksalz eine sehr schwer verbrennliche Substanz sein; aus

diesem Grunde verbrannte ich es statt mit Kupferoxyd mit Bleichromat und überschichtete die Substanz ausserdem im Kupferschiffchen mit chromsaurem Blei und Kaliumbichromat.

Indess auch jetzt gaben mir zahlreiche Analysen keine anderen Resultate, beim Kohlenstoff immer einen Ausfall von fast 2<sup>o</sup>/<sub>0</sub>.

Dass trotzdem die erwartete einbasische, ungesättigte Säure in der Verbindung vorlag, erhellte daraus, dass sowohl die aus demselben Kalksalze hergestellte freie Säure, die überdies gleichfalls bei der schon oben angegebenen Temperatur von 115—116° unter 15 *mm* Druck constant überdestillirte, als auch das Silbersalz und Baryumsalz überraschender Weise recht gut stimmende Verbrennungen lieferten. Desgleichen konnten das Dibromadditionsproduct, sowie die entsprechende einbasische Dioxysäure erhalten werden.

Die Elementaranalyse der aus dem obigen Kalzsalze regenerirten freien Säure lieferte folgende Resultate:

0·2386 g Substanz gaben 0·5726 g CO<sub>2</sub> und 0·2025 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	65·45	65·62
H . . . . .	9·43	9·37.

Behufs Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, und aus dem Ammonsalze durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz als reinweisser, krystallinischer, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag gewonnen, der sich am Lichte etwas verfärbte. Um ihn zu waschen, wurde er mehrere Male mit wenig kaltem Wasser in einer Reibschale verrieben, längere Zeit darin vor Licht geschützt stehen gelassen und dann abgesaugt, bis im letzten Waschwasser weder Salpetersäure, noch Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

Nachdem die Substanz im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet worden war, wurde sie mit gleichzeitiger Silberbestimmung verbrannt.

0·2114 g Substanz gaben 0·2772 g CO<sub>2</sub>, 0·0895 g H<sub>2</sub>O und 0·0979 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Ag
C.....	35·76	35·74
H.....	4·7	4·68
Ag.....	46·31	45·95.

Durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser am Rückflusskühler wurde die Säure ins Baryumsalz übergeführt.

Beim Eindunsten der vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb dasselbe als schwach gelblichgefärbte, blätterig krystallinische Masse. Es wurde zwischen Thonplatten ausgepresst und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·2945 g Substanz gaben 0·463 g CO<sub>2</sub>, als Summe der CO<sub>2</sub> aus dem Kaliapparate mit 0·418 g und dem rückständigen BaCO<sub>3</sub> mit 0·045 g, und 0·1497 g H<sub>2</sub>O.

0·18 g Substanz gaben 0·1521 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba
C.....	42·86	42·99
H.....	5·65	5·68
Ba.....	35·24	35·01.

#### Dibromadditionsproduct.

Zu einer in einem Kölbchen abgewogenen Menge der Säure, die in Schwefelkohlenstoff gelöst war, wurde unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln die berechnete und genau abgewogene Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, tropfenweise zufließen gelassen.

Ungefähr ein Drittel der Brommenge wurde sofort addirt, die späteren Partien immer langsamer und zuletzt entfärbte sich

die Flüssigkeit erst nach 15- bis 20stündigem Stehen unter Eiskühlung.<sup>1</sup>

Bromwasserstoffentwicklung trat fast gar nicht auf.

Die Flüssigkeit wurde in eine Glasschale gegossen und zur langsamen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes in ein nicht zu starkes Vacuum über Paraffinschnitzel gestellt.

Das Dibromid schied sich anfangs als syrupöse, gelbe Masse aus, die durch Auflösen in Petroläther und Verdunstung desselben schliesslich in Form von gelblichweissen Krystallen erhalten wurde. Diese zeigten, aus Petroläther nochmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, einen Schmelzpunkt von 73°.

Bei der Brombestimmung nach Carius erhielt ich folgende Zahlen:

0·1708 g Substanz gaben 0·2215 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Br . . . . .	55·20	55·55.

### Dioxyssäure.

Eine bestimmte Menge der Säure (3 g) wurde mit Soda bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und mit der 100fachen Menge Wassers verdünnt. Hiezu wurde unter guter Eiskühlung und fortwährendem Umschütteln eine zweiprocentige Lösung von Kaliumpermanganat (3·7 g, 1 Molekül auf 1 Molekül Säure) langsam zutropfen gelassen.<sup>2</sup> Jeder einfallende Tropfen entfärbte sich sofort und alsbald trat Geruch nach Isobutyraldehyd auf.

Die ganze Oxydation nahm ungefähr vier Stunden Zeit in Anspruch.

Nachdem vom Braunstein abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirte, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und auf ein kleines Volum eingengt.

<sup>1</sup> Vergl. Kolbe, J. pr. [2] 25, 373.

<sup>2</sup> Vergl. A. Saytzev, J. pr. [2] 31, 541 (1885); 33, 300 (1886); Fittig, Ber. 21, 919 (1889).

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederholt (15—20mal) mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug nach Verjagung des Äthers zur Entfernung der flüchtigen Säuren im Dampfströme destillirt, wobei unverändert gebliebene ungesättigte Säure mit den Wasserdämpfen überging, dagegen die nicht flüchtige Dioxysäure im Destillationsrückstande blieb.

Dieser saure Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagung des letzteren hinterblieb ein Krystallbrei, der auf einer Thonplatte getrocknet und aus einem Gemenge von Äther und Petroläther, in welchem letzterem die entstandene Säure schwer löslich ist, wiederholt umkrystallisirt wurde, bis ich schliesslich die Säure in Form kleiner, weisser, blätteriger Krystalle erhielt, die, im Vacuum getrocknet, einen Schmelzpunkt von 114—115° zeigten.

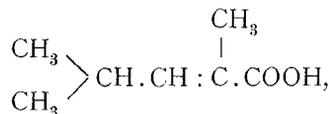
0·1325 g Substanz gaben 0·2515 g CO<sub>2</sub> und 0·102 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

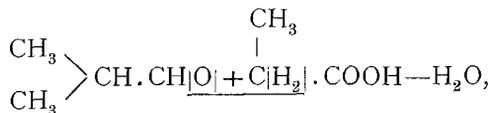
	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
C . . . . .	51·76	51·85
H . . . . .	8·56	8·64.

Da mir keine weiteren Mengen der Substanz zur Verfügung standen, musste ich auf die Darstellung von Salzen leider verzichten.

Nach diesen Mittheilungen ist es kaum mehr zweifelhaft, dass ich bei der Einwirkung des Isobutyraldehydes auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid die beschriebene  $\alpha$ ,  $\beta$ - ungesättigte, einbasische Säure der Formel



entstanden aus



bekommen habe, die man hienach als *Isobutylydenmethylelessigsäure* ansprechen kann.

## II. Acetaldehyd und propionsaures Natrium.

Anschliessend an den vorigen Versuch liess ich zur Verallgemeinerung der Reaction auch Acetaldehyd auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid einwirken. Die Theorie lässt in diesem Falle die Entstehung der *Tiglinsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , voraussehen, was thatsächlich geschah.

Äquimoleculare Mengen der drei Körper wurden in Einschmelzröhren, die wegen der Flüchtigkeit des Acetaldehydes in Kältemischung gut gekühlt waren, eingetragen und im Schiessofen durch 30 Stunden auf  $120-130^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich Kohlensäuregas.

Das Reaktionsgemisch wurde ganz analog wie im ersten Versuche behandelt. Beim Vermischen mit Wasser sonderte sich ein gelbbraun gefärbtes Öl ab, das durch Ausschütteln mit Äther von der wässrigen Lösung, die nur Propionsäure und deren Natriumsalz enthielt, getrennt und nach dem Abdestilliren des Äthers mit überschüssiger Sodalösung alkalisch gemacht wurde. Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Äther eine farblose Flüssigkeit als Ätherrückstand, der bei der Destillation unter vermindertem Drucke zunächst eine aus Propionsäure bestehende Fraction lieferte; bei circa  $100^\circ$  (14 *mm* Druck) setzten sich im Kühlrohre und in der Vorlage Krystalle eines festen Körpers an. Da sich diese durch Destillation von der mitgerissenen Propionsäure nicht trennen liessen, löste ich sie in wenig heissem Wasser und goss die Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten die Krystalle wieder abgeschieden hatten, auf eine Thonplatte aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Processes konnte ich die Säure vollkommen rein erhalten. Nach dem Trocknen im Exsiccator machte ich eine Bestimmung des Schmelzpunktes, der mit dem der Tiglinsäure,  $64^\circ$ , übereinstimmte.

Desgleichen sprachen die Resultate der Elementaranalyse für die Identität der Substanz mit Tiglinsäure.

0·22 g Substanz gaben 0·483 g CO<sub>2</sub> und 0·1585 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	59·88	60·00
H . . . . .	8·01	8·00.

Lieben und Zeisel<sup>1</sup> hatten das gemischte Condensationsproduct aus Acetaldehyd und Propionaldehyd (den Tiglin-aldehyd) durch Oxydation in Tiglinsäure übergeführt und damit einen Beweis für die damals noch nicht mit Sicherheit festgestellte Constitution der Tiglinsäure, als  $\alpha$ -Methylcrotonsäure, geliefert.

Ein weiteres, immerhin nicht werthloses Argument hiefür dürfte mit dem vorliegenden Versuche gleichfalls gegeben sein.

### III. Önanthol und propionsaures Natrium.

Unter Einem sei eines dritten Versuches mit Önanthol Erwähnung gethan, wengleich er ohne positives Resultat verlief.

Trotz Verwerthung der früher gemachten Erfahrungen wollte es mir nicht gelingen, durch Einwirkung von Önanth-aldehyd auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propion-säureanhydrid eine entsprechende ungesättigte, einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen zu gewinnen.

Ich konnte im Reactionsgemisch nur kleine Mengen von Önanthylsäure nachweisen, die durch theilweise Oxydation aus Önanthol entstanden war.

Es hat somit den Anschein, dass die Reaction nur mit niedrigeren Aldehyden glatt verläuft und beim Aufsteigen in der Reihe schliesslich versagt, denn wie ich hier nachtragen will, war die Ausbeute an Tiglinsäure fast doppelt so gross, als die an Isobutylidenmethylelessigsäure.

Wissenswerth wäre es, diesbezüglich noch das Verhalten einiger anderer Aldehyde, etwa des Propionaldehydes und des

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 7, 53 (1886).

Valerale, die beide nicht schwer zugänglich sind, zu studiren, Arbeiten, die ich momentan nicht mehr ausführen konnte, mir aber für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten werde.

Zum Schlusse fühle ich mich noch angenehm verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Dr. Ad. Lieben, für die mir im Laufe der Arbeiten ertheilten Rathschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.