

Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd

von

Richard Plattensteiner.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1900.)

Im Anschlusse an die von Fossek,¹ Brauchbar² und anderen über die Condensation von Aldehyden mittels Pottasche und alkoholischem Kali durchgeführten Untersuchungen war ich, auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben, vor die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Pottasche einerseits und von alkoholischem Kali andererseits auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd zu untersuchen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die nöthige Menge Isobutyraldehyd wurde in bekannter Weise durch Oxydation des Isobutyralkohols und Reinigung durch Polymerisation dargestellt. Der Crotonaldehyd wurde anfangs nach der Methode von Orndorff und Newbury, dann nach der verbesserten Methode des Herrn Hofrathes Lieben³ in guter Ausbeute dargestellt.

Ich verwendete die von 98 bis 106° destillierende Fraction.

I. Einwirkung von Kaliumcarbonat auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd.

Zunächst wurden 16 g Isobutyraldehyd und 17 g Crotonaldehyd mit einer 20procentigen Lösung von 30 g Pottasche

¹ Monatshefte für Chemie, 1883, S. 633, 1884, S. 119, 1890, S. 383.

² Monatshefte für Chemie, 1896, S. 637.

³ Annalen Suppl. 1, 144.

versetzt und in einer Flasche fortwährend geschüttelt. Nach 14 Tagen bildete sich ein dickes gelbes Öl, das sehr stark nach Crotonaldehyd roch. Das Öl wurde ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet, vom Äther abdestilliert und der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 *mm* Druck zersetzte sich die Flüssigkeit bei ungefähr 80°.

Auch das bei Anwendung 40procentiger oder gesättigter Pottaschelösung erhaltene Product verhielt sich in gleicher Weise, d. h. zersetzte sich beim Versuche, es im Vacuum zu destillieren. Daher wurde versucht, das Product selbst nach möglichst gründlicher Entfernung des Äthers der Elementaranalyse zu unterwerfen.

0·2355 g Substanz gaben 0·5484 g CO₂ und 0·213 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂
C	63·51	67·6
H ₂	10·05	10·14

Dann wurde das Öl, um es von etwa gebildeter Säure zu befreien, mit Kaliumbicarbonat geschüttelt und neuerdings analysiert.

0·1999 g Substanz gaben 0·4877 g CO₂ und 0·1786 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂
C	66·54	67·6
H	9·92	10·14

Bessere Resultate ließen sich auch bei wiederholtem Ausschütteln mit Kaliumbicarbonat nicht erzielen. Die Aldehydnatur des Öles zeigte sich durch Bildung eines Silberspiegels in ammoniakalischer Silbernitratlösung. Zur näheren Feststellung des Aldolcharakters des Öles wurde versucht, sein Oxim darzustellen.

Oximierung.

5 g Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat in weingeistiger Lösung einige Stunden lang stehen gelassen und nach Abdestillieren des Alkohols in Äther aufgenommen. Versuche, das Öl zur Krystallisation zu bringen, misslangen. Nach den Erfahrungen bei der Destillation des Aldols im Vacuum wurde von einer Vacuumdestillation abgesehen, und das Öl nur der Elementaranalyse unterworfen.

0·0921 g Substanz gaben 0·2049 g CO₂ und 0·0755 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₅ NO ₂
C	60·68	61·15
H	9·11	9·55

Die nächste Aufgabe war, zu versuchen, durch Reduction des Aldols zu dem ihm entsprechenden zweiwertigen Alkohol, dem Glykol, zu gelangen.

Reduction A.

Zunächst wurde der Versuch mit Natriumamalgam gemacht. In 20 g Aldol in wässrig-alkoholischer Lösung wurde vorsichtig dreiprocentiges Natriumamalgam eingeführt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort braunroth und nahm einen eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch an. Nach Abdestillation des Alkohols wurde im Vacuum destilliert.

Bei 18 bis 20 mm Druck geht eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit von 85 bis 88° über. Der Körper wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

0·1349 g Substanz gaben 0·3267 g CO₂ und 0·1336 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂
C	66·05	66·66
H	11·00	11·11

Das Resultat der Elementaranalyse stimmte also auf die Formel des Glykols, stimmte aber auch für die Formel des Crotylalkohols. Beide Körper sind nach dem beobachteten Siedepunkte so ziemlich ausgeschlossen. Es wurde nun ein neuerlicher Reduktionsversuch, und zwar mit Aluminiumamalgam gemacht.

Reduction B.

20 g Aldol werden in Wasser und Alkohol gelöst und, mit etwas mehr als der berechneten Menge Aluminiumamalgam versetzt, stehen gelassen. Nach Abdestillation des Alkohols wird das Öl in Äther aufgenommen und sodann im Vacuum destilliert. Von 120 bis 138° geht bei 17 mm Druck ein dunkelgelb gefärbtes Öl über, dessen Siedepunkt durch wiederholtes Destillieren auf 126 bis 138° bei 17 mm Druck gebracht werden konnte. Das etwas heller gewordene Öl wurde hierauf der Elementaranalyse unterworfen.

0·1222 g Substanz gaben 0·2961 g CO₂ und 0·1167 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂
C	66·08	66·66
H	10·61	11·11

Schließlich wurde zur Feststellung der vorhandenen Hydroxylgruppen versucht, aus dem Glykol das Diacetat darzustellen.

Diacetat.

3 g Glykol wurden mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisiert, in Äther aufgenommen und nach Abdestillation des Äthers der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 15 mm Druck geht von 127 bis 132° eine nur ganz schwach gelb gefärbte, dünnflüssige Substanz über, die bei der Elementaranalyse folgendes Resultat gab:

0·1134 g Substanz gaben 0·2602 g CO₂ und 0·0938 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₄
C	62·58	63·15
H	9·21	8·77

Damit war das Vorhandensein zweier Hydroxyle und somit das durch Reduction des Aldols erhaltene Öl als zweiwertiger Alkohol charakterisiert.

Um hinsichtlich des Siedepunktes des Glykols Gewissheit zu erlangen, wurde versucht, auf andere Weise zu einem Glykole zu gelangen. Fossek hat durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd ein Glykol erhalten. Ich versuchte daher, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd ebenfalls zu einem Glykole zu gelangen.

II. Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd.

82 g Isobutyraldehyd wurden mit 40 g Crotonaldehyd vereinigt und in das Gemenge vorsichtig, unter Kühlung, die berechnete Menge einer siebenprocentigen Lösung von Kali in Alkohol eingetragen.

Die Flüssigkeit erwärmte sich allmählich, färbte sich roth und schließlich intensiv braunroth. Jeder Geruch nach Crotonaldehyd oder Isobutyraldehyd war verschwunden. Das Reactionsgemisch wurde mit Kohlensäure neutralisiert, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, hierauf in Äther aufgenommen und nach Abdestillation des Äthers im Vacuum destilliert. Nach wiederholtem Destillieren, wobei das Glykol von etwa noch unverändertem Crotonaldehyd befreit wurde, erhielt ich schließlich eine Hauptmenge, die bei 18 mm Druck von 127 bis 134° übergieng. Außerdem erhielt ich in sehr geringer Menge eine Fraction von 146 bis 152°, die nicht weiter untersucht wurde. Die nieder siedende Fraction wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

0·193 g Substanz gaben 0·4694 g CO₂ und 0·1842 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂
C	66·33	66·66
H	10·60	11·11

Auch aus diesem Glykol wurde versucht, ein Diacetat darzustellen.

Diacetat.

4 g des Glykols wurden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler eine Stunde lang erhitzt, hierauf in kaltem Wasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und das nach Abdestillation des Äthers zurückbleibende, braune, eigenthümlich riechende Öl im Vacuum destilliert.

Bei einem Drucke von 15 mm geht von 129 bis 133° ein ganz blassgelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl über, das der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0·271 g Substanz gaben 0·6222 g CO₂ und 0·2221 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₄
C	62·62	63·16
H	9·11	8·77

Somit war auch in diesem Falle das Vorhandensein zweier Hydroxyle festgestellt.

Schließlich wurde, um zu bestimmen, ob das Glykol ungesättigt sei, untersucht, wie viel Brom das Diacetat addiere. Zu diesem Zwecke wurde in die mittels Kältemischung gekühlte Lösung des Diacetates in Schwefelkohlenstoff vorsichtig aus einer Pipette Brom zugetropft, bis sich die Flüssigkeit dauernd färbte.

0·237 g Diacetat addierten 0·1754 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4Br_2$
Br.....	42·52	41·24

Zum Schlusse meiner Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Dr. Adolf Lieben, für das warme Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, und sehe mich auch veranlasst, dem Herrn Adjuncten Dr. Cäsar Pomeranz für die freundliche Förderung meiner Arbeit bestens zu danken.
