

# Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Äthoxybenzaldehyd

von

**Arnold Hildesheimer.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1901.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben versuchte ich, im Anschlusse an eine Reihe im hiesigen Laboratorium durchgeführter Arbeiten Isobutyraldehyd<sup>1</sup> mit *p*-Oxybenzaldehyd zu condensieren.

## I. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd mit Pottaschelösung.

Zur Durchführung des Versuches wurde das Gemisch äquimolecularer Mengen der Aldehyde solange mit Alkohol versetzt, bis aller *p*-Oxybenzaldehyd gelöst war, hierauf ein etwa ebenso großes Volumen mäßig concentrirter Pottaschelösung langsam zugefügt; dabei trat keine Erwärmung ein.

Nach 48 Stunden kräftigen Schüttelns schied sich über der Pottaschelösung eine ölige Schicht ab, vermischt mit weißen Krystallen, die aus ausgeschiedenem Kaliumcarbonat bestanden. Bei weiterem viertägigen Stehen trat keine wesentliche Veränderung ein.

Da zu fürchten war, dass ein eventuell entstandenes Aldol beim Abdestillieren des Alkohols sich zersetzen werde, wurde

---

<sup>1</sup> Diesen Aldehyd stellte ich nach der von Fossek angegebenen Weise (Monatshefte für Chemie, 1883, S. 660) dar und reinigte ihn durch die Darstellung der polymerisirten Verbindung.

zur Trennung von diesem reichlich Wasser zugesetzt und nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure das Reactionsproduct mit Äther erschöpft. Nachdem von dem mit Natriumsulfat getrockneten Auszuge der Äther abgedunstet worden war, hinterblieb ein Rückstand, der sich als *p*-Oxybenzaldehyd mit etwas Flüssigkeit (wahrscheinlich Isobutyraldol) durchtränkt erwies.

Es war also nicht gelungen, eine Aldolcondensation zu erzielen, eine Reaction, welche die *o*-Verbindung<sup>1</sup> eingegangen war.

## II. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd mit alkoholischem Kali.

Da zu erwarten war, dass sich zunächst die Kaliumverbindung des *p*-Oxybenzaldehydes bilden werde, wurden bei den Condensationen zu 1 Molecül *p*-Oxybenzaldehyd und 2 Molecülen Isobutyraldehyd 2 Molecüle alkoholisches Kali verwendet.

Zum Gemische der Aldehyde (Isobutyraldehyd 11·8 g, *p*-Oxybenzaldehyd 10 g) wurde die berechnete Menge von sechsprocentiger alkoholischer Kalilösung zugefügt; dabei erwärmte sich die Flüssigkeit schwach. Nach 18stündigem Stehen hatte sich das Reactionsproduct ein wenig gebräunt. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert (ätherischer Auszug *A*); dann wurde angesäuert und wieder ausgeäthert (*B*). *A* wurde mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther abdestilliert; es hinterblieb ein Rückstand, aus dem durch wiederholte Behandlung mit Alkohol *p*-Oxybenzaldehyd isoliert werden konnte. In *B* wurde Isobuttersäure durch Darstellung des Silbersalzes nachgewiesen.

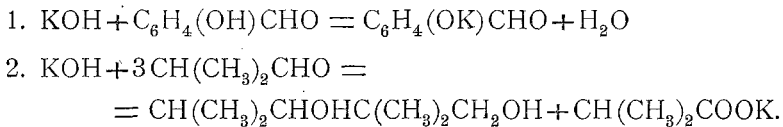
0·2822 g Substanz gaben 0·1554 g metallisches Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag .....	55·06	55·38

<sup>1</sup> Herzog und Kruh (Monatshefte für Chemie, 1900, S. 867).

Es war also auch hier die erwartete Condensation nicht eingetreten. Die geringe Menge des Rückstandes erlaubte keine Untersuchung, doch dürfte die Reaction höchstwahrscheinlich wie bei den entsprechenden Versuchen mit *o*-Oxybenzaldehyd verlaufen sein und folgender Gleichung entsprechen:



Da nun vermuthlich der Phenolcharakter des *p*-Oxybenzaldehydes den erwarteten Verlauf der Reaction verhindert hatte, wurden die Versuche mit äthylirtem *p*-Oxybenzaldehyd<sup>1</sup> durchgeführt.

### III. Condensation von *p*-Äthoxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd mit Pottaschelösung.

Zum Gemische äquimolecularer Mengen der Aldehyde wurde ein gleiches Volum concentrirter Pottaschelösung zugefügt, ohne dass merkliche Erwärmung eintrat. Nach 8 Tage lang fortgesetztem Schütteln war eine deutliche Volumcontraction des früher öligen Aldehydgemisches eingetreten, und über der Pottaschelösung schied sich als teigartige Schicht das Reactionsproduct ab. Für den Eintritt der Reaction scheint die Temperatur von etwa 15° am günstigsten zu sein. Bereits Sommertemperatur wirkt sehr hemmend.

<sup>1</sup> Darstellung des *p*-Äthoxybenzaldehydes. 1 Molecül des Aldehydes wurde mit 1 Molecül sechsprocentiger alkoholischer Kalilösung (in geringem Überschusse) versetzt und unter allmählichem Zusatze von Jodäthyl (1 Molecül und geringer Überschuss) am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction, d. i. 24 Stunden erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, ohne dass dabei Dunkelfärbung eintrat. Nach reichlichem Wasserzusatz wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahirt. Vom getrockneten Auszuge wurde der Äther abdestillirt; es hinterblieb ein hellbraun gefärbter, dickflüssiger Körper, der nach mehrmaliger Destillation im Vacuum als farbloses Öl erhalten wurde und bei 20 *mm* Druck den Siedepunkt 139 bis 140° zeigte. Mit Eis abgekühlt, erstarrte die Substanz zu einem flockigen Krystallbrei vom Schmelzpunkte 13 bis 14°. Bei längerem Stehen färbte sich das Öl dunkel. (Vergl. v. Kostanecki und Schneider, Berl. Ber., XXIX, S. 1892.)

Das Reactionsproduct wurde in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug sorgfältig mit Wasser gewaschen, hierauf mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther abgedunstet war, hinterblieb ein dickflüssiges, zähes Öl, das hellgelb gefärbt war. Bei einem Versuche, zur Reinigung eine Destillation im Vacuum durchzuführen, wurden die Componenten zurück-erhalten; die Substanz scheint sich schon oberhalb  $100^{\circ}$  zu zersetzen. Destilliert man aber das nach der gleich zu beschreibenden Weise rein erhaltene, krystallisierte Product, so geht, allerdings unter Zersetzung, der größte Theil bei  $252$  bis  $254^{\circ}$  ( $20\text{ mm}$  Druck) über; das Destillat bildet ein dickflüssiges gelbes Öl, welches nicht wieder zum Erstarren gebracht werden kann.

Nach einigen Tagen Stehens im Vacuum begannen sich im rohen Aldol Krystalle auszuscheiden. Indessen schritt die Krystallisation so überaus langsam fort, dass nach dieser Methode größere Mengen der Substanz nicht erhalten werden konnten. Es gelang aber nach verschiedenen Versuchen, direct durch wiederholte Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wassers ein rein weißes, flockig krystallinisches Product zu erhalten. Dasselbe zeigt den Schmelzpunkt  $66$  bis  $67^{\circ}$ . Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Versucht man nach gewöhnlicher Weise umzukrystallisieren, so bleibt nach Abdunsten des Lösungsmittels ein öliger Rückstand, der aber in Alkohol gelöst durch Ausfällen mit Wasser wiederum krystallinisch erhalten werden konnte. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I.  $0\cdot1608\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot4150\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot1225\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0\cdot2256\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot5825\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot1687\text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$
C . . . . .	70·38	70·42	70·27
H . . . . .	8·46	8·31	8·11
O . . . . .	—	—	21·62
			<hr/> 100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Es liegt also offenbar das erwartete Aldol vor, das der Constitution  $C_6H_4(OC_2H_5)CHOHC(CH_3)_2CHO$  entspricht.

Zum Constitutionsnachweise wurde versucht, das Oxim darzustellen.

#### Oximversuch.

Zu 5 g Aldol, in wässerigem Alkohol gelöst, wurden die berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda ( $\frac{1}{2}$  Molecül) zugefügt; vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert. Nachdem eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht worden war, wurde 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand gab keine Stickstoffreaction und erwies sich durch die Analyse als unverändertes Aldol.

#### Acetylierungsversuch.

Um eventuell einen Nachweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Aldol zu liefern, wurde versucht, das Acetat darzustellen; doch konnte es nach der gewöhnlichen Methode (Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat) nicht erhalten werden.

#### Reductionsversuche.

##### a) Mit Aluminiumamalgam.

7 g Aldol wurden in wässrig alkoholischer Lösung mit dem Fünffachen der berechneten Menge von Aluminiumamalgam versetzt, das nach Liebens Vorschrift hergestellt worden war. Nach zehn Tagen war das Reductionsmittel aufgebraucht. Die ausgeschiedene Thonerde wurde an der Pumpe abfiltriert und sorgfältig mit Alkohol nachgewaschen; nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, blieb ein Rückstand, der sich als unverändertes Aldol erwies.

Es war also möglicherweise ein zu mildes Reductionsmittel gewählt worden. Daher wurde ein zweiter Versuch

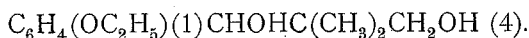
##### b) mit Natriumamalgam

angestellt. 6 g Aldol wurden in etwa 85procentigem Alkohol gelöst, dazu allmählich  $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam (das

Dreifache der berechneten Menge) zugegeben. Das sich bildende Natriumhydroxyd wurde möglichst sorgfältig mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach 24 Stunden war die Einwirkung beendet.

Nachdem vom ausgeschiedenen Natriumacetat abfiltriert worden war, wurde der Alkohol abdestilliert. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, aus dem durch fractionierte Krystallisation (vergl. S. 500) das zunächst flüssig bleibende Aldol vom festen Reductionsproducte getrennt werden konnte.

Entsprach die Constitution des Aldols der Erwartung, so musste durch die Reduction ein Glycol erhalten worden sein, dem die Formel zukommt:



Das Product ist leicht löslich in heißem, minder leicht in kaltem Alkohol, Äther, schwer in Wasser. Es zeigt den Schmelzpunkt von  $75^\circ$  und den Siedepunkt  $220$  bis  $222^\circ$  (bei  $24 \text{ mm}$  Druck).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$0.1983 \text{ g}$  Substanz gab  $0.5081 \text{ g CO}_2$  und  $0.1608 \text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$
C .....	69.88	69.65
H .....	9.01	8.92
O .....	—	21.43
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100%

Zum selben Glycol musste man nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium im Laufe der letzten Jahre gemacht wurden, gelangen bei der

#### IV. Condensation von *p*-Äthoxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali.

Zur Darstellung wurde zum Aldehydgemisch (1 Molecül *p*-Äthoxybenzaldehyd, 2 Molecüle Isobutyraldehyd) die berechnete Menge von 6procentigem alkoholischen Kali allmählich

eingetragen. Dabei trat Erwärmung bis 40° ein. Das Reactionsproduct wurde 12 Stunden stehen gelassen, hierauf der Alkohol abdestilliert und nach genauem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure ausgeäthert (wässriger Rückstand *A*). Nachdem der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert. Aus dem anfangs öligen, schwach braun gefärbten Rückstand krystallisierte nach einigen Minuten Stehens Glycol aus.

Aus *A* wurde nach Ansäuern Isobuttersäure durch Ausäthern erhalten. Sie wurde durch das Silbersalz erkannt.

0·3121 g Substanz gaben 0·1714 g metallisches Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag . . . . .	54·91	55·38

Das Glycol wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wassers als reinweißes krystallinisches Product erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2377 g Substanz ergaben 0·6082 g CO<sub>2</sub> und 0·1949 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1803 g Substanz ergaben 0·4609 g CO<sub>2</sub> und 0·1459 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$
	I	II	
C . . . . .	69·83	69·71	69·65
H . . . . .	9·11	8·99	8·92
O . . . . .			21·43
			100%

### Darstellung des Diacetates.

Zum Nachweise, dass ein zweiwertiger Alkohol vorlag, wurde das Diacetat nach der gewöhnlichen Methode dargestellt. 2 g Glycol wurden mit 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 g rectificiertem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde

am Rückflusskühler erhitzt. Sobald das Gemisch abgekühlt war, wurde es in kaltes Wasser gegossen, dann zur annähernden Neutralisation Soda zugesetzt. Nach einiger Zeit erstarrte die anfangs ölige Masse zu einem schmutziggelben Krystallbrei. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurden farblose, prächtig ausgebildete, tafelförmige Krystalle erhalten. Schmelzpunkt  $70^{\circ}$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3064 g Substanz gaben 0·7417 g  $\text{CO}_2$  und 0·2159 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$
C .....	66·00	66·23
H .....	7·83	7·79
O .....	—	25·98
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100%

Es erübrigt mir noch, mit Dank der wohlwollenden Liebenswürdigkeit und reichlichen Anregung zu gedenken, die mir Herr Hofrath Lieben zutheil werden ließ. Ebenso fühle ich mich verpflichtet, Herrn Dr. C. Pomeranz auch hier für mannigfache wertvolle Rathschläge herzlichst zu danken.