

Condensation von α -Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd

von

Julius Roesler.

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

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

In den Monatsheften, Bd. 21, S. 205 ff., wird von Franke eine Darstellungsmethode des α -Oxyisobutyraldehyds angegeben, nach welcher derselbe fast glatt in größerer Menge gewonnen werden kann. Ebenda S. 1122 ff. finden sich noch weitere Angaben von demselben Autor bezüglich sowohl besserer Ausbeuten beim Arbeiten in größeren Quantitäten, als auch des Verhaltens des α -Oxyisobutyraldehyds gegen Natronlauge. Es bot also hiernach keine Schwierigkeit, denselben in beliebiger Menge zu gewinnen. Was die bei vorliegender Condensation zu verwendenden condensierenden Agentien betrifft, so war wohl von dem vielfach gebrauchten alkoholischen Kali mit Rücksicht auf die leichte Verharzung des Acetaldehyds durch letzteres von vorneherein abzusehen. Es blieb also fürs erste als Condensationsmittel nur Pottasche übrig. Um zum Glycerin aus den beiden Aldehyden zu gelangen, musste der Weg über das Aldol durch Reduction eingeschlagen werden.

Das Aldol.

Äquimoleculare Mengen der beiden Aldehyde, und zwar der Oxyisobutyraldehyd in wässriger Lösung, so wie er durch Titration des Bromisobutyraldehyds mir circa dreifach Normal-Kalilauge erhalten wurde, wurden in der Kälte mit 10 cm^3 einer kalt gesättigten Pottaschelösung versetzt und die hiebei resul-

tierende homogene Lösung unter wiederholtem Durchschütteln sich selbst überlassen. Auch die geringste Spur etwa überschüssiger Kalilauge wurde noch vor Vermischen der beiden Aldehyde durch Einleiten von Kohlensäure gebunden. Nach einigen Tagen beginnt die gelb gewordene Flüssigkeit ein obenauf schwimmendes Öl abzuscheiden, das sich langsam vermehrt. Nach drei Wochen wurde dasselbe schließlich mit Äther ausgezogen, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann der Vacuumdestillation unterworfen. Diese ergab bei einem Drucke von 19 *mm* eine Fraction bei 50 bis 60°, eine zweite zwischen 90 und 110°, worauf bald Zersetzung eintrat und der weitaus größte Theil des Öles als schwarze, harzige Masse im Kolben verblieb. Die erste Fraction, unter gewöhnlichem Drucke im Kohlensäurestrom destilliert, gieng zum größten Theile bei 126 bis 130° über und lag infolge der Fähigkeit, Brom zu addieren, die Vermuthung nahe, es liege der durch Wasserabspaltung aus dem Aldol resultierende ungesättigte Aldehyd vor. Doch identifizierte die Elementaranalyse diesen Körper als durch Spuren von Crotonaldehyd verunreinigten, nicht in Reaction getretenen oder auch durch wieder erfolgte Spaltung entstandenen Oxyisobutyraldehyd. Die zweite Fraction ergab schließlich nach weiterer zweimaliger Rectification bei einem Drucke von 16 *mm* ein Destillat zwischen 125 und 127° C. Eine Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0·1450 *g* Substanz gaben 0·2990 *g* Kohlensäure und 0·1201 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6H_{12}O_3$	C_4H_6O
C	56·25	54·54	68·57
H	9·27	9·11	8·57

Es schien also der dem Aldol noch anhaftende Crotonaldehyd durch Destillation nicht beseitigt werden zu können. Es wurde daher die zähflüssige Substanz ins Vacuum über H_2SO_4 gestellt, um sie eventuell zum Krystallisieren zu bringen. Wirklich begann die Masse nach mehrtägigem Stehen langsam

zu erstarren, und lieferten nun die sorgfältigst auf einer Thonplatte abgepressten, nochmals im Vacuum getrockneten Krystalle bei der Elementaranalyse genau für das Aldol stimmende Zahlen.

0·1500 g Substanz gaben 0·2989 g Kohlensäure und 0·1217 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C	54·36	54·54
H	9·08	9·11

Hiernach stellt das Aldol einen weißen krystallinischen Körper dar, der unscharf bei 70° schmilzt. Derselbe ist von angenehm obstartigem Geruche und bitterem, kühlenden Geschmacke.

Da nun der Oxyisobutyraldehyd dem erwarteten Aldol isomer ist, konnte aus obigen Analysenresultaten noch nicht mit voller Sicherheit auf das Aldol geschlossen werden. Es war ja die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich der Oxyisobutyraldehyd während der verschiedenen Operationen polymerisierte und mir nun als solcher in dem krystallinischen Körper vorlag. Es bedurfte also weiterer Daten, um das Aldol zu constatieren. Nehmen wir an, dass die Paraldehydformel von Kekulé und Zincke auch auf den α -Oxyisobutyraldehyd übertragbar ist, so müsste demselben infolge Mangels einer freien Aldehydgruppe die Fähigkeit abgehen, alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reduciren, welche Reaction ja auch der entsprechende polymere Isobutyraldehyd nicht gibt. Reductionsversuche mit vorliegendem Körper führten aber zu einem schönen Silberspiegel, wobei nach den sonstigen Eigenschaften des polymeren Oxyisobutyraldehyds wohl kaum anzunehmen ist, dass der Körper im Momente des Eintragens in die Silberlösung eine Spaltung erfahren habe. Mehr sollte allerdings ein Destillationsversuch unter gewöhnlichem Drucke sagen. Hiebei wurde nicht, wie für den polymeren Oxyisobutyraldehyd zu erwarten war, der monomere gewonnen, vielmehr lieferte der Körper unter Wasserabspaltung ein bei 120° C.

übergehendes, wasserhelles Destillat, das sich durch einen Bromadditionsversuch als ungesättigte Verbindung erwies und wohl zum Theile den obenerwähnten ungesättigten Aldehyd darstellt.

Schließlich sollten noch zwei nach Bleier und Kohn¹ ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen zweifellos erhärten, dass gesuchtes Aldol vorlag:

Es gaben:

- I. 0·0233 g Substanz, im Dampfe des Anilins bei einem Drucke von 14 mm vergast, eine Druckerhöhung von 15 mm.
- II. 0·0242 g Substanz unter den gleichen Bedingungen eine solche von 15·5 mm.

Die Constante des Apparates wurde als Mittel von zwei Bestimmungen mit $c = 83·4$ bestimmt.

Hiernach:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_{12}O_3$
<i>m</i>	129·5	130·2	132

Da die oben ausgeführte Darstellungsweise des Aldols keine quantitative Ausbeute liefert, indem ziemlich viel nicht in Reaction getretener oder vielleicht auch wieder abgespaltener Oxyisobutyraldehyd zurückgewonnen wird, wurde späterhin einerseits in stärkerer Concentration gearbeitet, anderseits aber auch, um die großen Verluste beim Destillieren — ich hatte dabei eine nur circa dreiprocentige Ausbeute — zu vermeiden, von jeder weiteren Reinigung des Aldols abgesehen und das Reactionsproduct als solches zu allen weiteren Versuchen verwendet. An Stelle der früher verwendeten dreifach Normal-Kalilauge wurde mit circa sechsfach Normallauge titriert und dem Aldehydgemenge die dem Gewichte nach gleiche Menge fester Pottasche unter guter Kühlung zugesetzt. Die Reaction verlief unter diesen Bedingungen viel rascher, indem schon nach einigen Tagen das Aldol als zähflüssige Masse obenauf

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, 505, 909.

schwamm, während zugleich auch ein Destillationsversuch einen geringeren Verlauf zeigte.

Diacetat des Aldols.

10 g Aldol wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenem Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler im ganz gelindem Sieden erhalten. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet, liefert bei der Destillation im Vacuum von 14 mm ein bei 134° C. ziemlich constant übergehendes Destillat, das bei nochmaliger Rectification ein bei 16 mm Druck und 140° C. übergehendes, dickflüssiges, wasserhelles Öl darstellte, das nur noch geringen Stich ins Gelbliche zeigte. Zwei vorgenommene Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

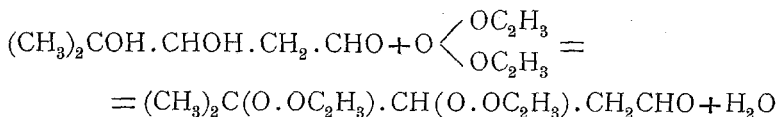
- I. 0·1789 g Substanz gaben 0·3573 g Kohlensäure und 0·1253 g Wasser.
- II. 0·1885 g Substanz gaben 0·3755 g Kohlensäure und 0·1302 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{16}O_5$
C	54·48	54·34	55·55
H	7·84	7·73	7·47

Selbst nach nochmaliger Destillation gelang es nicht, bessere Analysenresultate zu erhalten. Es ist wohl anzunehmen, dass etwas Wasser oder auch nicht in Reaction getretenes Aldol dem Producte als Verunreinigung beigemischt war.

Dass aber die Reaction wirklich im Sinne der Gleichung



vor sich gegangen ist, sollte noch durch eine Acetyl- und Moleculargewichtsbestimmung erwiesen werden.

Die Acetylbestimmung nach Wenzel¹ lieferte folgende Zahlen:

0·1864 g Substanz verbrauchten nach der Verseifung 17·6 cm^3 KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$
Ac	40·6	39·81

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn gaben:

- I. 0·0512 g Substanz, im Dampfe des Anilins bei einem Drucke von 16 mm vergast, eine Druckerhöhung von 18·5 mm .
- II. 0·0579 g Substanz unter den gleichen Bedingungen eine solche von 20·5 mm .

Hiernach bei $c = 77·8$:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$
	I	II	
m	215	220	216

Oximierung.

10 g Aldol wurden mit der anderthalbfachen der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Soda in weingeistig wässriger Lösung vereinigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch einige Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das nach Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Ein Versuch, selbes zu destillieren, gelang nicht. Nachdem sich auch nach langem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde das Öl, das charakteristischen Oximgeruch besaß, als solches der Elementaranalyse unterzogen.

¹ Monatshefte für Chemie, 1897; 659.

- I. 0.1218 g Substanz gaben 0.2222 g Kohlensäure und 0.0960 g Wasser.
 II. 0.1601 g Substanz gaben nach Dumas bei $t = 17^\circ \text{C}$. und $B = 740 \text{ mm}$, $v = 14.5 \text{ cm}^3 \text{ N}$.

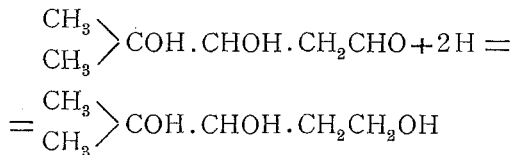
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$
	I	II	
C.....	49.72	—	48.99
H.....	8.82	—	8.84
N.....	—	10.23	9.52

Versuche, aus dem Oxim mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Nitril zu erhalten, um durch Verseifung desselben zu der dem Aldol entsprechenden Dioxysäure zu gelangen, schlugen fehl; es war nicht möglich, die Reactionsproducte rein zu bekommen.

Reduction des Aldols.

30 g Aldol wurden mit der sechsfachen Menge des auf 2 H berechneten Aluminiumamalgame in stark verdünnter weingeistig-wässriger Lösung versetzt. Die Reduction gieng rasch vor sich. Nach Absaugen von der Thonerde und Nachwaschen derselben mit heißem Alkohol wurde das Filtrat im Vacuum bei nicht zu hoher Temperatur eingeeengt, zuletzt das sich nunmehr ausscheidende Öl bei 100° im guten Vacuum von den letzten Spuren Wasser befreit. Es wurde nun versucht, das in absolutem Alkohol aufgenommene, äußerst zähflüssige Reactionsproduct, das in all seinen sonstigen Eigenschaften ein vom Aldol völlig verschiedenes Verhalten zeigte, durch Stehen im Vacuum über H_2SO_4 zum Krystallisieren zu bringen. Bei einem Versuche, dasselbe im Vacuum zu destillieren, trat bei 200° Zersetzung ein. Aber selbst nach tagelangem Stehen zeigte sich keine Neigung zum Krystallisieren. Nach der Reaktionsgleichung



war ein primär-secundär-tertiäres Hexylglycerin zu erwarten. Um dasselbe zu identificieren, versuchte ich, seine Acetylverbindung darzustellen. Hiebei gieng ich sowohl nach der oben ausgeführten Methode vor, als auch nach der von Grönwald¹ angegebenen. In beiden Fällen erhielt ich dasselbe Reactionsproduct. Bei der Destillation im Vacuum von 16 *mm* lieferte dasselbe eine Fraction zwischen 162 und 164° C. Die höher aufgefangene Fraction (168 bis 175°) zeigte nicht mehr den angenehmen esterartigen Geruch, sondern schien schon stark mit Zersetzungsproducten verunreinigt. Die erste Fraction ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1411 *g* Substanz gaben 0·2888 *g* Kohlensäure und 0·0997 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$
C	55·83	55·05
H	7·90	8·25

Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel verbrauchten:

I. 0·2062 *g* Substanz nach der Verseifung 18 *cm*³ KOH.

II. 0·2422 *g* Substanz 21·5 *cm*³ KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$
	I	II	
Ac	37·54	38·17	39·45

Das Moleculargewicht wurde nach der Methode von Bleier und Kohn bestimmt. Es gaben:

I. 0·0811 *g* Substanz, im Anilindampfe vergast ($c = 84·16$),
23·5 *mm* Druckerhöhung.

II. 0·0834 *g* Substanz, im Naphtalindampfe vergast ($c = 90·48$),
34·5 *mm* Druckerhöhung.

¹ Archiv Pharm., 228.

Hiernach:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{18}O_5$
<i>m</i>	218·8	218·7	218

Es war also scheinbar nur gelungen, zwei Acetylgruppen, in das Glycerin einzuführen. Doch wäre es wohl bei dem immerhin merkwürdigen Verhalten eines Glycerins verfrüht, jetzt schon mit Bestimmtheit behaupten zu wollen, dass wirklich das demselben entsprechende Diacetat vorlag.

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, auf dessen Anrathen vorliegende Arbeit in Angriff genommen wurde, sowie dem Herrn Adjuncten Dr. C. Pomeranz für vielfachen Rath auf das innigste danke.
