

Über das Acetaldol

von

Jakob H. Halpern.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1900.)

Im Jahre 1872 veröffentlichte Wurtz seine erste Arbeit¹ über das von ihm entdeckte Aldol, ein Condensationsproduct des Acetaldehyds. Kurz darauf erschien in den »Comptes rendus« eine Reihe seiner Arbeiten über das Aldol und dessen Derivate.

Lieben und seinen Schülern gelang es später, Condensationen anderer Aldehyde durchzuführen und sogar gemischte Aldole darzustellen. Anschließend an diese Versuche veranlasste mich mein verehrter Lehrer, Herr Hofrath Lieben, die Entstehungsbedingungen des Acetaldols festzustellen, dessen durch Reduction erhaltenes Glykol näher zu untersuchen und die Darstellung einiger noch nicht bekannter Derivate des Aldols zu versuchen. Es gelang mir, einige günstige Resultate zu erzielen, welche ich im folgenden mittheile.

I. Das Aldol.

Den größten Theil meines Ausgangsproductes, des Aldols, stellte ich, bis auf geringe Abweichungen nach der Methode von Orndorff und Newbury² dar. 20 g Acetaldehyd vom Schmelzpunkte 21° C. wurden in einer mit einem gut abschließbaren Trichterrohr versehenen Flasche auf —10° bis

¹ Wurtz, *Comp. rend.*, 74, 1361 (1872); 76, 1165 (1873); 83, 255, 1259 (1876); 92, 1438 (1881); 97, 1169, 1525 (1888).

² *Amer. chem. Jour.*, 1890, S. 524; *Monatshefte für Chemie*, 13, 517 (1892).

—15° C. abgekühlt und 200 g eiskaltes Wasser in kleinen Portionen (damit keine erhebliche Erwärmung eintrete) eingetragen. Nach weiterer Abkühlung der Mischung auf 0° C. setzt man 10 g trockenes gepulvertes Kaliumcarbonat zu. Ist dasselbe gelöst, so entfernt man die Flasche von der Kältemischung und lässt sie, am besten bei einer Temperatur von 10° C., 12 bis 18 Stunden stehen. Die Reaction ist beendet, wenn die Lösung eine schwach gelbliche Färbung angenommen hat und eine bedeutende Contraction bemerkbar ist. Jetzt schüttelt man die Lösung einigemal mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und verjagt am Wasserbade den Äther bei 35 bis 45° C. Der Rückstand wird einer fractionellen Destillation unter vermindertem Drucke (20 mm Druck) unterworfen. Es geht zuerst Wasser, Äther und unveränderter Aldehyd über, dann destilliert reines Aldol bei 78 bis 82° C. Im Kolben hinterbleibt eine geringe Menge eines harzigen Rückstandes.

Die Ausbeute an Aldol betrug stets 50% des angewandten Acetaldehyds. Das Aldol geht zwischen 78 bis 82° C., bei einem verminderten Drucke von 20 bis 25 mm, als wasserhelle dünne Flüssigkeit über; dieselbe polymerisiert sich jedoch schon während der Destillation in der Vorlage, selbst bei guter Kühlung, unter spontaner Erwärmung.

Nach kurzem Stehen geht das Aldol in eine zähe Masse über, lässt sich nicht mehr aus dem Gefäße gießen und wird nach einigen Tagen, manchmal erst nach längerer Zeit, fest, wobei es in schönen monoklinen Nadeln oder Prismen kristallisiert; es geht in Paraldol über. Dieses schmilzt bei 82° C. und gibt, im Vacuum destilliert, bei 78 bis 82° C. das flüssige Aldol nebst wenig harzigem Rückstande wieder. Das Aldol gibt, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, den die Aldehyde charakterisierenden Silberspiegel. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht das Oxim des Acetaldehyds. Trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, das Oxim des Aldols zu erhalten.

Außer durch die erwähnte bereits bekannte Methode gelang es mir, das Aldol auch auf folgende Weise zu erhalten.

II. Einwirkung von trockener Pottasche auf CH_3CHO .

20 g Aldehyd und 1 g getrocknetes Kaliumcarbonat werden in ein Glasrohr eingeschmolzen. Es tritt sofort eine heftige Reaction unter großer Wärmeentwicklung ein, weshalb stark gekühlt werden muss. Schon nach kurzer Zeit ist eine starke Contraction bemerkbar. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie dicker geworden und sich schwach gelblich gefärbt hat, mit Äther ausgeschüttelt und zur vollständigen Entfernung der Pottasche mit Wasser gewaschen, der Äther am Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vacuum destilliert. Bei einer Temperatur von 78 bis 82° C. und einem Drucke von 20 bis 24 *mm* erhielt ich 10 g reines wasserhelles Aldol; im Kolben blieb nur sehr wenig harziger Rückstand.

III. Einwirkung von Soda und Wasser auf CH_3CHO .

Ich führte diesen Versuch genau nach I aus. Der Process verläuft weniger energisch, das Gemenge muss einige Tage sich selbst überlassen werden, wenn Aldol in ebenso guter Ausbeute wie bei der Einwirkung von Pottasche erhalten werden soll.

IV. Einwirkung von trockener Soda auf Acetaldehyd.

20 g Acetaldehyd und 1 g Natriumcarbonat werden in ein Glasrohr eingeschmolzen. Da die Condensation nur sehr langsam vor sich geht, wird das Gemenge im Rohre auf 40 bis 50° C. am Wasserbade erwärmt, bis starke Volumconcentration eintritt. Ich erhielt bloß 5 g Acetaldol, fast ohne jeden harzigen Rückstand, der Rest war unveränderter Aldehyd, der übrigens bei längerer Einwirkung wohl auch in Aldol übergegangen wäre.

V. Einwirkung von essigsaurem Natron auf CH_3CHO .

20 g Aldehyd werden mit einem gleich großen Volumen einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron in ein Glasrohr eingeschmolzen. Der Aldehyd löst sich nur sehr langsam. Erst nach zweimonatlichem Stehen konnte ich eine bemerkbare Contraction constatieren. Der Rohrinhalt bestand aus zwei Schichten: in der unteren, wässrigen, hatten sich Natrium-

acetatkrystalle ausgeschieden, und in Lösung war das gebildete Acetaldol; die obere, dünnflüssige Schichte bestand aus Acetaldehyd und Paraldehyd. Die Ausbeute an Aldol war eine schlechte.

Viel besser und rascher verlief der Process der Aldolbildung bei einem auf dieselbe Weise gefüllten Rohre, welches im Wasserbade auf 50° C. erhitzt wurde. Schon nach 12 Stunden war der ganze Aldehyd gelöst und eine Volumverringerng bemerkbar; nach weiteren 12 Stunden konnte das Gemenge bereits verarbeitet werden. Die Ausbeute ist eine viel bessere als im ersten Falle und kommt der nach den oben angeführten Methoden erzielten gleich.

VI. Einwirkung von Kalkwasser auf CH_3CHO .

20 g Aldehyd werden mit einer fünffachen Menge Kalkwasser versetzt. Unter spontanem Erwärmen färbt sich die Mischung gelbbraun; es entsteht hauptsächlich Aldehydharz, Aldol konnte nicht nachgewiesen werden.

VII. Alkoholisches Kali

wirkt auf den Acetaldehyd stark verharzend ein, wobei sehr viel Wärme frei wird. Die Verharzung konnte, trotz starker Kühlung, nicht verhütet werden. Aldol konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

VIII. Bleioxyd

verhält sich gegen Acetaldehyd ganz indifferent; nach längerem Stehen polymerisiert sich Acetaldehyd zu Paraldehyd, Aldol entsteht nicht.

IX. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetaldol

verlief ohne positive Resultate, da das Kaliumalkoholat auf Acetaldol verharzend einwirkt, trotzdem ich auf 1 Molecül Aldol 1 Molecül KOH, und zwar in 10 bis 12%, ein andermal in 5% alkoholischer Lösung bei sehr starker Kühlung einwirken ließ.

X.

Da Wurtz bei der Reduction des Aldols durch Natriumamalgam in salzsaurer Lösung keine günstigen Ausbeuten aufweisen konnte, versuchte ich, das Aldol auf die von Lieben zuerst gebrauchte und später so oft benützte Methode mit Aluminiumamalgam zu reduciren. Dieselbe ergab auch hier glänzende Resultate.

10 g frisch destillierten Aldols werden in 250 g Wasser gelöst und 3 g amalgamiertes Aluminiumblech, das ist mehr als das Doppelte der berechneten Menge, auf einmal eingetragen. Nach zwei Tagen, da alles Blech zerfressen und in Aluminiumhydroxyd verwandelt ist, wird von der Thonerde abgesaugt, diese mit Wasser öfter angerührt und abermals abgesaugt. Hernach wird die wässrige Lösung bei 40 bis 50° C. unter vermindertem Drucke eingedampft, bis eine syrupöse Flüssigkeit im Kolben zurückbleibt und diese der Destillation im Vacuum bei 20 mm Druck unterworfen. Bei 114° C. geht eine dicke, zähe Flüssigkeit über, das gesuchte Butylenglykol. Dasselbe siedet bei gewöhnlichem Drucke, unzersetzt, constant bei 204 bis 204·5° C. Die Ausbeute ist außerordentlich gut, 50 bis 60%, obwohl viel Glycol in der Thonerde zurückbleibt. Das Glykol ist eine syrupöse zähe Flüssigkeit, verwandelt sich im Kohlen-säureschnee in eine feste Masse, ohne jedoch zu krystallisieren; es besitzt süßlichen Geschmack, ist leicht löslich, und zwar in Wasser, weniger in Alkohol, in Äther fast unlöslich.

Bei der Analyse gaben 0·4754 g Substanz 0·9311 g CO₂ und 0·4765 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₁₀ O ₂
C	53·40	53·33
H	11·12	11·11

XI. Die Reduction des Paraldols.

25 g festes, reines Paraldol werden in 1·5 l Wasser gelöst und 13 g amalgamiertes Aluminiumblech auf einmal zugesetzt.

Der Versuch wird wie bei der Reduction des Aldols fortgesetzt. Ich bekam 14 g einer Substanz, welche im Vacuum bei 114° C., bei gewöhnlichem Drucke bei 204° C. übergieng, also das Butylenglykol war.

XII.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykol ist von größtem Interesse. Dieselbe hat bei verschiedenen Glykolen ein nieder- und ein höhersiedendes Oxyd ergeben.¹ Es war daher zu erwarten, dass ein ähnliches Resultat auch beim Butylenglykol zu erzielen wäre. Ich machte daher einige Versuche nach Fossek und Swoboda, ohne jedoch zu einem zufriedenstellenden Resultate zu kommen. Ich probierte die Einwirkung einer 50, 25, 20 und 15% Schwefelsäure. Das Gemenge erwärmt sich sehr rasch, muss daher stark gekühlt werden, es färbt sich gelbbraun, und der charakteristische, campherartige Geruch tritt sofort ein. Es bildet sich jedoch sehr viel Harz, und das dünnflüssige Oxyd lässt sich, selbst durch Ausschütteln mit Äther, Waschen mit Wasser, Entfernen der Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, von dem Harze nicht vollständig isolieren. Die gewonnenen Mengen sind so klein, dass sie nicht weiter verarbeitet werden können.

Ich griff daher zu einem Verfahren, nach welchem ich bloß sehr verdünnte Schwefelsäure und Glykol in geschlossenem Rohre im Kanonenofen auf 150° C. erhitzte und erhielt zwei Fractionen, von denen die eine zwischen 110 bis 114° C. übergieng, die andere zwischen 208 bis 212° C. überdestillierte.

Die Constitution dieser Verbindungen konnte ich bis jetzt nicht ermitteln, weitere diesbezügliche Resultate behalte ich einer späteren Veröffentlichung vor.

XIII.

Durch die Einwirkung von Hydrazin auf Aldol erhielt ich eine stickstoffhaltige Verbindung, die sich nur schwer destillieren ließ und sich nach langem Stehen zersetzte oder umlagerte.

¹ Fossek und Swoboda; Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, XI, 383.

Die bis jetzt nicht genau ermittelte Constitution dieses Körpers werde ich ebenfalls zum Gegenstand meiner nächsten Mittheilung machen.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Paraldol erhielt ich gleiche Resultate.

Die feste Aggregatform des Paraldols spricht für die Ansicht, die Herr Hofrath Lieben schon vor langer Zeit in Bezug auf die dickflüssigen, zähen oder festen Aldole und Paraldole aussprach, dass ihre Molecularformel eine andere ist als die der frisch destillierten, dünnflüssigen Aldole.

Herr Dr. Leopold Kohn, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Dampfdichtebestimmung meines frisch destillierten, beinahe noch dünnflüssigen Aldols, eines älteren, bereits zähen und festen Paraldols nach seiner Methode durchzuführen, fand: für das erste eine Dampfdichte, welche der gewöhnlich angenommenen Formel $C_4H_8O_2$ entsprach, für das dritte das Doppelte dieser Dampfdichte und für das zweite eine Dampfdichte, welche der des Paraldols nahekommt. Prof. Lieben hält das zähflüssige Aldol für identisch mit Paraldol, und ist der Ansicht, dass die Krystallisation durch kleine Verunreinigungen behindert wird.

Dem Paraldole kommt im festen Zustande, also unbedingt, die dimoleculare Form zu, was auch mit Magnaninis¹ krysoskopischer Bestimmung des Moleculargewichtes von Paraldol (in Essigsäurelösung) übereinstimmt.

Am Schlusse meiner hier veröffentlichten Arbeit erfülle ich mit großer Freude die angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Lieben für die vielfache Anregung und das lebhafte Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

¹ Acad. dei Lincei [4], 5 a und 667.