

# Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyläthylakrolein

von

**Arthur v. Lenz.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. December 1902.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Ad. Lieben unternahm ich den Versuch, Methyläthylakrolein<sup>1</sup> der Condensation zu unterwerfen.

Als Condensationsmittel benützte ich alkoholisches Kali, und zwar eine circa 6procentige wasserfreie Lösung, die ich mir frisch bereitet hatte. Ich gieng derart vor, dass ich das Condensationsmittel sowohl im Überschusse, als auch in kleinerer als berechneter Menge dem Methyläthylakrolein zusetzte, um den Einfluss der Menge des zugesetzten Condensationsmittels auf den Aldehyd zu beobachten.

20g Methyläthylakrolein vom Siedepunkte 137°, aus Propionaldehyd nach Angabe von Hoppe<sup>2</sup> frisch bereitet, wurden mit 96·75g einer 5·9procentigen absolut alkoholischen Kalilösung im Verhältnisse von zwei Moleculen Methyläthylakrolein zu einem Molecul Kali versetzt. Schon nach Verlauf von einigen Minuten trat eine intensive Verfärbung ein (roth bis rothbraun), wobei sich die Temperatur auf circa 30° erhöhte. Diese geringe Wärmezunahme ließ mich von einer Kühlung absehen. Das Reactionsgemenge wurde nun durch drei Tage in einem wohl-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 4, S. 10.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 9, S. 637.

verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen, und nach Ablauf dieser Zeit orientierte ich mich über den dermaligen Stand der Einwirkung. Durch Titration fand ich, dass in  $5\text{ cm}^3$  des Gemenges  $0\cdot1348\text{ g}$  Kali verbraucht waren. Nach weiteren 24 Stunden konnte ich mich überzeugen, dass keine Veränderung mehr eingetreten war, und ich musste nun annehmen, dass die Reaction schon beendet sei, wiewohl die Flüssigkeit noch merklich den charakteristischen Geruch des Methyläthylakrolein zeigte. Das Gemenge wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Base mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich eine öartige, specifisch schwerere Flüssigkeit von dunkelgelber Farbe abschied. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vacuum wurde dieselbe mit Äther behandelt. Auf diese Art war die Trennung der neutralen Producte von den eventuellen Säuren bewerkstelligt, welche letztere als Kalisalz in wässriger Lösung sein mussten.

### Das Säureproduct.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes der bei der Condensation entstandenen Säure, vielleicht der Methyläthylakrylsäure, wurde durch Abdampfen concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert; die sich als Öl abscheidende Säure wurde in Äther in Lösung genommen und zur vollkommenen Reinigung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die mit den Dämpfen flüchtigen Producte wurden ausgeäthert und nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Drucke fractionirt. Der Siedepunkt liegt bei  $213^\circ$ .

Bei der Analyse gaben:

$0\cdot3204\text{ g}$  Substanz  $0\cdot7429\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot2549\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ berechnet
C.....	63·23	63·11
H .. .. .	8·917	8·85

Die erhaltene Säure ist daher die Methyläthylakrylsäure. Sie wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kalke in das

Kalksalz verwandelt; es gaben 0·7196 g wasserfreies Salz beim Glühen 0·1546 g CaO, das ist 21·4<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Theorie für  $(C_6H_9O_2)_2Ca = 21·04\%$  CaO.

### Die neutralen Producte.

Die ätherische Lösung wurde mehreremale mit Wasser durchgeschüttelt, um sie von dem noch anhaftenden Alkohol möglichst zu befreien, und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther entfernt worden war, wurde das Product der fractionierenden Destillation unterworfen, und zwar im Vacuum, da bei gewöhnlichem Drucke heftige Zersetzung eintrat. Bei der Destillation erhielt ich, abgesehen von dem Verlaufe, der unverändertes Methyläthylakrolein enthielt, und dem harzigen Rückstande, zwei Fractionen, die innerhalb 165—170° (Hauptmenge 168°) und innerhalb 198—205° bei 11 mm Druck übergingen. Nach einiger Zeit erstarrte die Fraction von 165—170°, die ursprünglich als honiggelbes, dickflüssiges Öl übergegangen war, zu einem krystallinischen Brei, während die höhere Fraction, eine zähe, dunkelgelbe Masse, keine Veränderung erlitt. Der Menge nach standen diese beiden Fractionen im Verhältnisse von 1 : 1; die Zwischenfractionen waren so gering, dass ich davon absehen konnte, sie weiter zu behandeln.

#### Die Fraction von 165 bis 170°, sub 11 mm Druck.

Die in der Vorlage vollständig erstarrte Fraction hatte einen intensiven pfefferminzartigen Geruch und ließ sich aus heißem Petroläther schön auskrystallisieren. Die langen, farblosen Krystalle zeichneten sich durch ihre leichte Löslichkeit aus und waren in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig etc. sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 89·5°.

Bei der Analyse gaben:

0·1319 g Substanz 0·3516 g CO<sub>2</sub> und 0·1298 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> berechnet
C .....	72·7	72·65
H .....	11·031	11·21

## Moleculargewichtsbestimmungen.

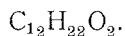
Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergaben 0·0190g Substanz 141·5mm (Paraffinöl) Druckerhöhung (Heizflüssigkeit: Anilin). Das Moleculargewicht daraus berechnet (Constante für Anilin = 1490):

$$M \dots\dots\dots 200 \quad \underbrace{\text{Auf } C_{12}H_{22}O_2 \text{ berechnet}}_{198\cdot22}$$

Die kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen wiesen ebenfalls darauf hin, dass der Körper  $C_{12}$  enthält.

Lösungsmittel	Substanz in Gramm	Depression	Moleculargewicht
33·5088g Eisessig C = 39	0·1621	0·095	198·597
	0·3158	0·205	180·7533
	0·4876	0·305	186·0671

Es ergibt sich also für den Körper die empirische Formel:



Der Constitution des Ausgangsproductes gemäß konnten im vorliegenden Körper doppelte Bindungen vorhanden sein. Um die Zahl derselben zu bestimmen, ließ ich Brom in der Kälte auf ihn einwirken. 0·2248g Substanz wurden in Chloroform gelöst und unter Kühlung aus einer Bropipette Brom bis zur bleibenden Färbung zugefügt.

Es wurden 0·3413g Brom verbraucht.

Auf 100 Theile des erhaltenen Bromids:

	Gefunden	Für vier Atome Brom berechnet
Br . . . . .	60·21	61·73

Es ergibt sich also, dass der Körper vier Atome Brom addiert, die auf zwei doppelte Bindungen schließen lassen.

Um die Function der Sauerstoffatome festzustellen, versuchte ich den Körper einerseits in ein Oxim und in ein Hydrazon überzuführen, anderseits denselben zu acetylieren. Die ersteren Versuche verliefen resultatlos, und ich konnte die angewendete Substanz nahezu quantitativ zurückgewinnen. Es lag somit weder ein Keton, noch ein ketonartiger Körper vor. Die Resultate bei der Acetylierung hingegen ließen mich den Körper als ein Glycol erkennen.

### Acetylierung.

Ungefähr 3·5 g Substanz wurden mit 15 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und mit 4 g entwässertem Natriumacetat in einem geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt. Nach fünf Stunden schien die Einwirkung vollendet zu sein und auf der Oberfläche zeigte sich eine dunkelgelbe ölige Schichte. Der Inhalt des Rohres wurde in Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Das Acethylproduct wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther vollständig entfernt war, fractionierte ich diesen Körper, der, von einem minimalen Verlaufe abgesehen, zwischen 166—170° bei einem Drucke von 13 mm übergieng.

Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1196 g Substanz 0·2991 g CO<sub>2</sub> und 0·1031 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1306 g Substanz 0·3256 g CO<sub>2</sub> und 0·1077 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Auf das Diacetat berechnet für
	I.	II.	
C . . . . .	68·2	68·	68·08
H . . . . .	9·66	9·24	9·30

Um einen weiteren Beweis für den Eintritt der beiden Acetylgruppen zu erhalten, wurden 1·2799 g des Acetylproductes mit 50 cm<sup>3</sup> alkoholischer Natronlauge (Titer: 0·0745) in einem Silberkolben am Rückflusskühler mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und gleichzeitig Wasserstoff hindurchgeleitet. Das unverbrauchte Alkali wurde mit  $\frac{1}{5}$  normal Salzsäure (Factor 1·04) zurücktitriert. Beim Titrieren zeigte es sich, dass

0·3591 g Alkali verbraucht waren, welche 0·38579 g Acetyl entsprechen.

Verbrauch an NaOH:

Gefunden	Berechnet
0·3591 g	0·3619 g

In 100 Theilen:

Gefunden	Für zwei Acetylgruppen berechnet
Acetyl . . . . . 30·142	30·49

Es ergibt sich also, dass zwei Acetylgruppen eingetreten sind, welche das Vorhandensein von zwei freien Hydroxylgruppen bedingen. Diese charakterisieren den Körper als ein Glycol.

#### Die Fraction innerhalb 198 bis 205° sub 11 mm Druck.

Diese Fraction gieng, wie ich oben erwähnte, als dunkelgelbe zähe Masse über, die einen intensiven Geruch nach Kampfer hatte. Hinsichtlich der Löslichkeit zeigte dieser Körper das gleiche Verhalten wie das Glycol, er löste sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform etc.

Bei der Analyse gaben:

0·2202 g Substanz 0·5938 g CO<sub>2</sub> und 0·1982 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	für C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> berechnet
C . . . . .	73·54	73·4
H . . . . .	10·09	10·3

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0105 g Substanz 43·5 mm (Paraffinöl) Druckerhöhung: (Heizflüssigkeit: Benzolsäureamylester). Das Moleculargewicht daraus berechnet sich (Constante für Benzolsäureamylester = 1232):

	Für $C_{18}H_{30}O_3$ berechnet
$M \dots\dots\dots$	297·62
	294·3

## Verseifung des Körpers.

Mit Rücksicht auf die Resultate, die Brauchbar und Kohn,<sup>1</sup> ferner Rosinger<sup>2</sup> bei ihren Untersuchungen der Einwirkung von Alkali auf Isobutyraldehyd, respective Valeraldehyd gefunden haben, war es naheliegend auch für den vorstehend genannten Körper  $C_{18}H_{30}O_3$  eine esterartige Constitution anzunehmen. War diese Annahme richtig, so müsste es der Methyläthylakrylsäureester sein und durch die Verseifung in das Glycol  $C_{12}H_{22}O_2$  und die Methyläthylakrylsäure gespalten werden.

Zu diesem Behufe wurden 5 g der Substanz mit überschüssigem Alkali (in alkoholischer Lösung) bei gleichzeitigem Hindurchleiten von Wasserstoff durch fünf Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Das neutrale Verseifungsproduct wurde mit Äther ausgezogen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers zeigte es sich, dass die Menge zu gering war, um sie der fractionierenden Destillation im Vacuum zu unterwerfen. Nach dem Einsäen eines Glycolkrystalles erstarrte das Product und ich konnte es durch Umkrystallisieren aus Petroläther rein erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0·1126 g Substanz 0·2986 g  $CO_2$  und 0·1131 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf $C_{12}H_{22}O_2$ berechnet
C .....	72·33	72·65
H .....	11·26	11·21

Die Schmelzpunktsbestimmung ergab  $89\cdot5^\circ$ .

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 19, 31, 361.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 545.

In der wässrigen Lösung der Verseifungsproducte, die ich von dem gebildeten Glycole durch Ausziehen mit Äther befreit hatte, musste nun das Kalisalz der Methyläthylakrylsäure enthalten sein.

Die eingeeengte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wobei sich die Methyläthylakrylsäure als ölige Schichte abschied. Diese zog ich mit Äther aus, trocknete sie über Chlorcalcium und destillierte sie nach Entfernen des Äthers bei gewöhnlichem Drucke. Die Säure gieng innerhalb 210—213° über.

Bei der Analyse gaben:

0·2864 g Substanz 0·6616 g CO<sub>2</sub> und 0·2274 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> berechnet
C .....	63·00	63·11
H .....	8·9	8·85

Zur weiteren Identificierung wurde die Säure in das Calciumsalz verwandelt, welches schöne Krystalle bildete.

Beim Glühen von 0·4431 g des vom Krystallwasser befreiten Salzes hinterblieben 0·0956 g CaO, das ist 21·6%.  
Theorie für (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca = 21·04% CaO.

#### Acetylierung des Körpers.

Da der Ester eine freie Hydroxylgruppe enthalten müsste, wurde versucht, dieselbe durch Acetylieren nachzuweisen.

5 g der Substanz wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und mit 5 g entwässertem Natriumacetat durch sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde im Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat neutralisiert, wobei sich das Acetylproduct als ölige braune Flüssigkeit abschied. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde es im Vacuum bei 11 mm Druck destilliert, wobei es innerhalb 225—232° als honiggelbe zähe Masse übergieng.



Bei der Analyse gaben:

0·4886 g Substanz 1·2822 g CO<sub>2</sub> und 0·4092 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf das Monoacetat C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> berechnet
C . . . . .	71·57	71·36
H . . . . .	9·39	9·61

Da demnach eine Acetylgruppe in das Hydroxyl des Esters eingetreten ist, müssten bei der Verseifung des Acetylderivates zwei Molecüle Alkali verbraucht werden, um die Methyläthylakrylsäure und die Essigsäure abzuspalten.

0·8621 g Substanz wurden mit 20 cm<sup>3</sup> alkoholischer Natronlauge (Titer 0·6745) in einem Silberkolben bei gleichzeitigem Hindurchleiten von Wasserstoff am Rückflusskühler erhitzt. Das unverbrauchte Alkali wurde mit  $\frac{1}{5}$  normal Salzsäure (Factor: 1·04) zurücktitriert, wobei es sich zeigte, dass 0·2092 g Alkali verbraucht waren.

Daraus berechnet sich: 0·3658 g = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O + C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O.

Verbrauch an NaOH.

Gefunden	Berechnet
0·2092 g	0·20533 g

Bei diesem Condensationsversuche verhielten sich, wie ich anfangs dargelegt habe, die molecularen Mengen des zugefügten alkoholischen Kali zum Aldehyd, wie ein Molecül zu zwei Molecülen. Bei der Condensation in diesem Mengenverhältnisse resultierten neben dem Ester noch das Glycol und die Methyläthylakrylsäure, und es ist die Bildung der beiden letzten Producte auf den Überschuss von Kali zurückzuführen, der auf den entstandenen Ester verseifend einwirkt. Dieser Annahme gemäß müsste sich bei der Condensation des Methyläthylakrolein nur der Ester bilden, wenn das Kali in geringer Menge zugeführt wird; das Glycol und die Methyläthylakrylsäure hingegen allein, oder wenigstens in vorherrschendem Maße, wenn das Kali in bedeutendem Überschusse zur Einwirkung gelangt.

Meine diesbezüglichen Versuche bewiesen diese Annahme. Ich condensierte zunächst Methyläthylakrolein, indem ich das Mengenverhältnis von einem Molecül alkoholisches Kali zu zehn Molecülen des Aldehydes in Anwendung brachte, und erhielt dabei nur den Ester. Bei einem anderen Versuche ließ ich einen Überschuss von Kali auf den Aldehyd einwirken und führte die Reaction unter gelindem Erwärmen aus. In diesem Falle bildete sich fast ausschließlich das Glycol und die Säure, während nur geringe Mengen unverseiften Esters zurückblieben.

Aus vorstehender Darstellung ergibt sich, dass durch Einwirkung von wenig Kali auf Methyläthylakrolein lediglich nur der bei circa 200° sub 11 *mm* siedende Ester  $C_{18}H_{30}O_3$ , durch Einwirkung von viel Kali statt des Esters seine Verseifungsproducte nämlich ein Glycol  $C_{12}H_{22}O_2$  und Methyläthylakrylsäure  $C_6H_{10}O_2$ , endlich bei einem mittleren Verhältnisse von einem Molecül Kali auf zwei Molecüle Methyläthylakrolein die drei Producte Ester  $C_{18}H_{30}O_2$ , Glycol  $C_{12}H_{22}O_2$  und die Methyläthylakrylsäure  $C_6H_{10}O_2$  neben einander erhalten werden.

Der Ester ist polymer mit Methyläthylakrolein und hat das dreifache Moleculargewicht. Seine Formel ist unzweifelhaft:  $C_{12}H_{20}(OH)O.CO.C(CH_3):CH.CH_2.CH_3$ . Dagegen lässt sich die Constitution des aus dem Ester durch Verseifung entstehenden Glycols  $C_{12}H_{22}O_2$  aus den vorstehenden Daten nicht ableiten. Die intermediäre Bildung eines Aldols (aus zwei Molecülen Methyläthylakrolein), aus dem durch Reduction das Glycol hervorgieng, ist in diesem Falle nahezu ausgeschlossen, weil im Methyläthylakrolein das an die Aldehydkette gebundene  $\alpha$ -C nicht an Wasserstoff gebunden ist. Eine Aldolverkettung zwischen zwei Aldehydmolecülen wäre in diesem Falle vielleicht in der Weise möglich, dass ein  $\beta$ -C sein H an den Sauerstoff eines zweiten Molecüls Aldehyd abgibt, so dass entstünde:  $C_2H_5.CH.:C(CH_3).CH.OH.C(C_2H_5):C(CH_3).CHO$ . Eine derartige Annahme ist aber vorläufig durch keine Erfahrung gestützt. Eher könne man eine benzoinartige Condensation für möglich halten:  $2 C_2H_5.CH:C(CH_3).C.H.O = C_2H_5.CH:C(CH_3).CH.(OH)CO.C(CH_3):CH.C_2H_5$ , aus welchem Producte durch

Reduction ein Glycol hervorgehen würde. Doch ist eine solche Condensation bei aliphatischen Aldehyden bisher nicht beobachtet worden.

Zur Aufklärung der Constitution des Glycols habe ich noch den folgenden Versuch unternommen:

### Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glycol.

5 g Glycol wurden mit der zehnfachen Menge zwölfprocentiger Schwefelsäure in einem zugeschmolzenen Rohre durch vier Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit schien die Reaction beendet zu sein, und es zeigte sich oberhalb der Schwefelsäure eine dunkelgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich von der Säure scharf abschied. Sie wurde in Äther in Lösung genommen, über Pottasche getrocknet und im Vacuum von 30 mm destilliert. Die Hauptmenge gieng als gelblich gefärbte Flüssigkeit innerhalb  $115-117^{\circ}$  über und hatte einen intensiven Geruch nach Kampfer.

Bei der Analyse gaben:

0.1588 g Substanz 0.460 g  $\text{CO}_2$  und 0.1597 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ berechnet
C .....	80.2	79.91
H .....	11.27	11.21

Der Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Glycol  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Seine Constitution könnte die eines 1-4-Oxides sein, wenn man das Glycol als 1-4-Glycol im Sinne der oben angedeuteten Aldolcondensation auffasst — oder es könnte ein Keton sein, wenn man das Glycol von dem Producte einer benzoinartigen Condensation ableitet. Diese Frage, sowie die damit zusammenhängende nach der Constitution des Glycols, muss ich vorläufig unentschieden lassen.

Am Schlusse meiner Ausführungen angelangt, komme ich einer angenehmen Pflicht nach, indem ich dem Herrn Hofrathe Professor A. Lieben und dem Herrn Docenten Dr. C. Pomeranz für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, welche die Herren meiner Arbeit zutheil werden ließen, meinen verbindlichsten Dank sage.

---