

Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *m*-Oxybenzaldehyd und *m*-Äthoxybenzaldehyd

von

Walther Subak.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. December 1902.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben versuchte ich anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten, Isobutyraldehyd¹ mit *m*-Oxybenzaldehyd² zu condensieren.

I. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *m*-Oxybenzaldehyd mit Pottaschenlösung.

Das Gemisch äquimolecularer Mengen der Aldehyde wurde solange mit Alkohol versetzt, bis aller *m*-Oxybenzaldehyd

¹ Ich stellte diesen Aldehyd nach Fossek (Monatshefte für Chemie 1883, S. 660) dar und reinigte ihn durch Darstellung der polymerisierten Verbindung.

² Den *m*-Oxybenzaldehyd $[C_6H_4(COH)(OH)]$ stellte ich nach der Vorschrift von P. Friedländer und R. Henriques (B. B., Bd. 15, 2, S. 2044) aus *m*-Nitrobenzaldehyd $[C_6H_4(NO_2)CHO]$ dar. Da die Ausbeuten dieses Verfahrens nicht besonders günstig waren, so wandte ich mich an die »Höchster Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning«, deren Liebesswürdigkeit ich den nöthigen *m*-Oxybenzaldehyd verdanke. Seine Reinigung geschah nach verschiedenen Versuchen (Kochen mit Thierkohle in wässriger, alkoholischer, ätherischer Lösung, Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol, Äther, Destillation mit Wasserdampf, Schwefelbleifällung) am besten durch fractionierte Destillation im Vacuum (die Ausbeuten waren circa 35%).

gelöst war. Hiezu wurde das gleiche Volumen mäßig concen- trierte Pottaschenlösung hinzugefügt; hiebei trat keine Er- wärmung ein. Nach zweitägigem kräftigem Schütteln war die ölige Schichte von weißen Kaliumcarbonatkrystallen durchsetzt. Nachdem das Condensationsgemisch weitere sechs Tage unter häufigem Schütteln gestanden war, trat keine Veränderung mehr ein.

Um der Zersetzung eines eventuell entstandenen Aldols beim Abdestillieren des Alkohols vorzubeugen, fügte ich reichlich Wasser hinzu, neutralisierte mit verdünnter Schwefel- säure und ätherte aus. Nach Abdunstung des mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges erhielt ich einen Rückstand, der sich als *m*-Oxybenzaldehyd erwies.

Die Condensation zu einem Aldol war also nicht gelungen. Diese Reaction hatte die *o*-Verbindung¹ eingegangen. Bei der *p*-Verbindung² war sie aber ebenfalls nicht eingetreten.

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

Zu 10·9 g eines Gemisches beider Aldehyde, das so bereitet war, dass auf zwei Molecüle Isobutyraldehyd ein Molecül *m*-Oxybenzaldehyd kam, fügte ich die berechnete Menge alkoholischer Kalilösung (6⁰/₀) hinzu. Hiebei trat eine Erwärmung auf etwa 30° ein. Nach zweitägigem Stehen neu- tralisierte ich das nun bräunliche Reactionsproduct mit ver- dünnter Schwefelsäure, destillierte den Alkohol ab, ätherte den Rückstand aus und trocknete die ätherische Lösung mit Chlor- calcium. Der nach Verjagung des Äthers resultierende Rück- stand bestand aus einer zähflüssigen Mutterlauge, die von Krystallen durchsetzt war. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die krystallisierte Substanz gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt von 102·5, war demgemäß reines *m*-Oxy- benzaldehyd.

¹ Herzog und Kruh (Monatshefte für Chemie, 1900, S. 867).

² Hildesheimer (Monatshefte für Chemie, 1901, S. 497).

Die erwartete Condensation war somit, wie bei den analogen Versuchen mit *p*- und *o*-Oxybenzaldehyd, nicht eingetreten.

Da jedoch die Condensation der genannten Aldehyde mit Isobutyraldehyd in Form ihrer Äthyläther geglückt war, versuchte auch ich die Condensation mit dem äthylirten *m*-Oxybenzaldehyd.

III. Condensation von *m*-Äthoxybenzaldehyd¹ und Isobutyraldehyd mit Pottaschenlösung.

Zu dem Gemische äquimolecularer Mengen der beiden Aldehyde wurde das gleiche Volumen mäßig concentrirter Pottaschenlösung hinzugefügt. Hiebei trat keine Erwärmung ein. Nach sechstägigem kräftigem Schütteln war die Schichte über der Pottaschenlösung sehr dickflüssig und lichtgelb. Hierauf wurde ausgeäthert, der Auszug mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Versuch, den nach Entfernung des Äthers gebliebenen Rückstand im Vacuum zu destilliren, misslang, da sich die Substanz schon bei 100° zersetzte. Auch durch Stehenlassen im Vacuum konnte die Substanz nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie war in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in kaltem Wasser gar nicht, in warmem nur in geringer Menge löslich.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

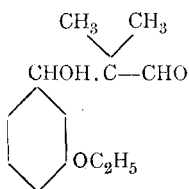
- I. 0·3285 g Substanz ergaben 0·8493 g CO₂ und 0·2453 g H₂O.
- II. 0·163 g Substanz ergaben 0·4207 g CO₂ und 0·1221 g H₂O.

¹ v. Kostanecki und Schneider, Berl. Ber., XXIX, S. 1892. Zur Darstellung nach v. Kostanecki und Schneider versetzte ich ein Molecül *m*-Oxybenzaldehyd mit einem Molecüle zehnpcentiger alkoholischer Kalilösung, kochte unter allmählichem Zusatze von etwas mehr als einem Molecül Jodäthyl am Rückflusskühler bis zur Neutralisation, destillirte den Alkohol ab, fügte Wasser hinzu (um das entstandene Jodkalium zu lösen) und ätherte aus. Nach Trocknung über Chlorcalcium destillirte ich den Äther ab und erhielt bei wiederholter fractionirter Destillation im Vacuum ein etwas gelbliches Öl (Siedepunkt bei 16 mm Druck 133°). In Eis gekühlt erstarrte dieses Öl zu einem Krystallbrei. Nach längerem Stehen wurde es etwas röthlich.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{18}O_5$
	I.	II.	
C	70·51	70·39	70·27
H	8·29	8·32	8·11
O	—	—	21·62
			100%

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass wahrscheinlich das der Formel



entsprechende Aldol vorliegt. Ich versuchte zunächst, das Oxim darzustellen.

1. Oximversuch.

5 g Aldol wurden in verdünntem Alkohol gelöst; dazu wurden Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda ($\frac{1}{2}$ Molecül) in berechneter Menge gefügt, das ausgefallene Kochsalz abfiltriert, dann einen Tag stehen gelassen und schließlich eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde der Alkohol abgedampft. Die Analyse ergab das unveränderte Aldol.

2. Acetylierungsversuch.

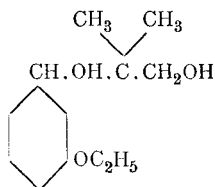
Die Darstellung des Acetates zum Nachweise der Hydroxylgruppe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat misslang.

3. Reduktionsversuch.

5 g Aldol wurden in verdünntem Alkohol (circa 80procentig) aufgelöst, dazu zweiprocentiges Natriumamalgam (das Dreifache der berechneten Menge) gegeben. Das entstehende Natriumhydroxyd wurde mit verdünnter Essigsäure sehr sorgfältig neutralisiert.

Hierauf wurde das entstandene Natriumacetat abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, der Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das restierende Product konnte ebenso wie früher das Aldol nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Es war eine sehr dicke, sirupartige, gelbliche Flüssigkeit. Diese war in Alkohol, Äther leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Aus alkoholischer Lösung konnte das Product durch Wasser nicht ausgefällt werden. Bei fractionirter Destillation im Vacuum ergab es den constanten Siedepunkt 210° bei 19 mm Druck.

Die Reduction des Aldols musste, falls die Constitution desselben richtig, ein Glycol mit der Formel



ergeben.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

0.1763 g Substanz ergaben 0.4513 g CO_2 und $0.1433\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$
C	69.81	69.64
H	9.03	8.93
O	—	21.43
		<hr/> 100%

Dasselbe Glycol musste man nun bei folgendem Condensationsversuche erhalten.

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

Zu einem Gemische von einem Molecüle *m*-Äthoxybenzaldehyd und zwei Molecülen Isobutyraldehyd wurde die berechnete Menge von alkoholischem Kali (sechspröcentig)

langsam gegossen. Hierbei trat Erwärmung bis 36° ein. Das Condensationsgemenge wurde einen Tag stehen gelassen, der Alkohol abdestilliert und die Flüssigkeit ausgeäthert. Der Auszug wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Bei der Destillation im Vacuum resultierte ein Product, das bei 16 mm Druck einen constanten Siedepunkt von 208° ergab. Es war gelblich und sirupartig und löste sich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Aus alkoholischer Lösung konnte es durch Wasser nicht ausgefällt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1493 g Substanz ergaben 0.3812 g CO_2 und $0.1215\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$
C	69.63	69.64
H	9.04	8.93
O	—	21.43
		<hr/> 100%

Diacetat.

Um die Substanz als zweiwertigen Alkohol zu charakterisieren, wurde das Diacetat dargestellt.

Da die Acetylierung durch Kochen am Rückflusskühler nicht gelang, versuchte ich, sie durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Einschlussrohre.

2 g Glycol, 2 g frisch geschmolzenes Natriumacetat und 12 g rectificirtes Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre durch 8 Stunden auf circa 160° erhitzt. Hierbei bräunte sich die Flüssigkeit. Der erkaltete Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Nach einiger Zeit wurde die anfangs ölige Masse etwas gelblich und teigartig. Sie wurde ausgeäthert, der Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgedampft. Bei der fractionierten Destillation im Vacuum erhielt ich ein constant bei der Temperatur von 202° unter einem Drucke von 13 mm siedendes, zähflüssiges Liquidum.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·117 g Substanz gaben 0·2836 g CO₂ und 0·0823 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₄ O ₅
C.....	66·1	66·23
H	7·81	7·79
O	—	25·98
	<hr/>	<hr/> 100%

Zum Schlusse erlaube ich mir dem Herrn Hofrathe Lieben für die reichliche Anregung, die er mir zutheil werden ließ, meinen besten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. C. Pomeranz fühle ich mich für seine vielen Rathschläge sehr verpflichtet.