

Notiz über α -Isopropyl und α -Dimethyl- β -Oxybuttersäure

von

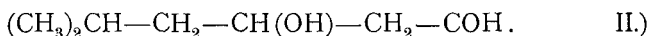
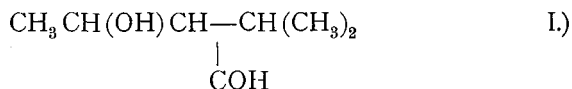
Dr. A. Wogrinz.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium von Hofrat Ad. Lieben in
Wien.

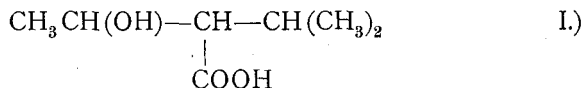
(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1903.)

Ich habe seinerzeit über ein Aldol aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd und einige Derivate desselben berichtet.¹

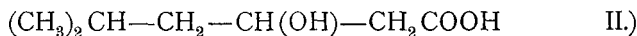
Je nach der Art, wie die Kondensation zwischen den beiden Aldehyden sich vollzieht, kann dem entstehenden Aldol entweder Formel I oder II zukommen:



Welche von beiden die Konstitution des Reaktionsproduktes richtig ausdrückt, konnte damals nicht festgestellt werden. Die Entscheidung der Frage war möglich durch Ermittlung der Konstitution der Oxysäure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, die aus dem Aldol durch Oxydation hervorgeht. Es war dazu erforderlich, auf synthetischem Wege die beiden Oxysäuren



und



¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 1.

darzustellen und zu sehen, welche von ihnen in den Eigenschaften mit der aus dem Aldol gewonnenen übereinstimmt.

Eine Säure, welche der zweiten Formel entspricht, hat J. Feurer in Fittig's Laboratorium auf dem Wege über Paraconsäure und Isoheptensäure dargestellt,¹ ferner auch Straßmann² im hiesigen Institute aus Cyanessigsäure und Valeral; außerdem ließe sie sich nach der Braun'schen Methode³ durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Malonsäure gewinnen — wurde aber bisher auf diese Weise nicht dargestellt. Sie schmilzt bei 63 bis 64°, liefert ein wohlkrystallisiertes Kalksalz, läßt sich ziemlich gut in α - β ungesättigte Säure überführen u. s. w.

Alle diese Eigenschaften zeigt nun die Oxysäure, die ich aus meinem Aldol gewinnen konnte, nicht; sie ist ein Sirup ohne jede Neigung zur Krystallisation, liefert ein firnisartiges Kalksalz und ist recht beständig bei Versuchen, Wasser aus ihr abzuspalten, selbst bei Behandlung mit Zinkchlorid, läßt sich im Vakuum vergasen und bei gewöhnlichem Druck fast ohne Zersetzung destillieren.

Zur Darstellung der Säure, welche der Formel I entspricht, bot sich der Weg, den Wislicenus und seine Schüler betreten haben,⁴ nämlich Einführung des entsprechenden Alkyls — hier des Isopropylrestes — in Acetessigester und dann Reduktion und gleichzeitige Verseifung des Ketonsäureesters.

Synthese der α -Isopropyl- β -Oxybuttersäure und ihre Eigenschaften.

60 g Acetessigester und 78 g Isopropyljodid wurden versetzt mit 11 g Natrium, in 110 g Alkohol gelöst und das Reaktionsgemisch fast bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion am Rückflußkühler erwärmt; während des Kochens bleibt die Lösung klar, nach Erkalten krystallisiert Jodnatrium

¹ Fittig, Feurer, Ann. 283.

² Straßmann, M. f. Ch. XVIII, 722 u. s. w.

³ Braun, M. f. Ch. XVII, 211.

⁴ Wislicenus, Ann. 186, 161. — Rohrbeck, Ann. 188, 229. — Waldschmidt, Ann. 188, 240. — R. Saur, Ann. 188, 257 u. s. w.

aus. Man gießt in viel Wasser und extrahiert gründlich mit Äther, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Siedepunkt des Iso-propylacetessigesters¹ 107 bis 115° bei 25 bis 35 *mm*; ich identifizierte durch Molekulargewichts-Bestimmungen nach Kohn-Bleier. Die Ausbeute war 65% der Theorie. Unter den Nebenprodukten findet sich auch ein wenig einer kristallisierten, weißen Substanz, die ich zunächst nicht weiter untersucht habe.

40 g des Esters wurden nun in wässerig-alkoholischer Lösung mit 21 g Natrium (doppelte theoretische Menge) in Form von 4% Amalgam reduziert. Während der Reaktion neutralisiert man mit Schwefelsäure, zum Schlusse mit Kohlensäure; dann wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, die abgetrennte wässrige Schicht mit Schwefelsäure stark angesäuert und wiederum gründlich mit Äther extrahiert.

Dieser hinterläßt in sehr schlechter Ausbeute — zirka 10 g — die gesuchte Oxysäure, in ihren Eigenschaften vollkommen mit der aus dem Aldol gewonnenen übereinstimmend; sie ist nach Trocknen über Schwefelsäure und Kali im Vakuum-exsikkator ein dicker, klarer, fast farbloser Sirup, der trotz verschiedener Bemühungen nicht erstarrte, und liefert ein firnisartiges Kalksalz.

In Alkohol und Äther löst sie sich leicht, in Wasser bleiben kleine Öltropfen zurück.

0·4057 g verbrauchen 26·5 *cm*³ zehntelnormales NaOH; daraus Molekulargewicht 153·1.

0·2946 g verbrauchen 19·0 *cm*³ zehntelnormales NaOH; daraus Molekulargewicht 155.

Das zu hohe Molekulargewicht (Theorie 146) und die unvollkommene Löslichkeit in Wasser sind nach Wislicenus wahrscheinlich durch innere Veresterung zu erklären.

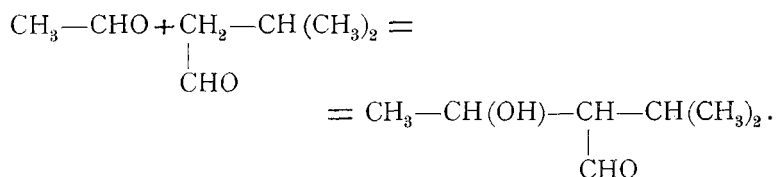
¹ Frankland, Duppa, Ann. 145, 80. — Conrad, Limpach, Ann. 192, 153.

Die Säure destilliert unzersetzt im Vakuum und zwar:

bei 12 bis 15 *mm* Quecksilber zwischen 144 bis 148°,
bei 30 bis 35 *mm* Quecksilber zwischen 160 bis 165°.

Bei gewöhnlichem Druck geht sie fast unzersetzt bei 250° über.

Wenn auch die sirupöse Beschaffenheit eines Körpers wenig charakteristisch ist, so darf man doch aus den vorstehenden Beobachtungen mit viel Wahrscheinlichkeit schließen, daß die aus dem Aldol durch Oxydation entstehende Säure von Feuerer's und Straßmann's krystallisiertem Produkte verschieden, dagegen mit der aus Isopropylacetessigester bereiteten, nicht erstarrenden Oxysäure identisch ist und daß demnach die Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetaldehyd in folgender Weise erfolgt:



Synthese und Eigenschaften der α -Dimethyl- β -Oxybuttersäure.

Bei weiteren Studien, zum Teile Wiederholungen einiger Versuche von Lilienfeld und Tauß,¹ wurde ich auch dazu geführt, die α -Dimethyl- β -Oxybuttersäure nach Wislicenus herzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren; von den erwähnten Autoren wurde sie durch Oxydation des Aldols aus Isobutyryl- und Acetaldehyd gewonnen.

28 *g* Methylacetessigester, 25·4 *g* Jodmethyl und 4·1 *g* Natrium in 40 *g* Alkohol wurden zur Reaktion gebracht und in der oben beschriebenen Weise der Dimethylester ausgearbeitet. Ich erhielt 67% der theoretischen Ausbeute vom Siedepunkte 95 bis 97° bei 45 *mm* Quecksilber und identifizierte durch Bestimmungen nach Kohn-Bleier.

¹ Lilienfeld und Tauß, M. f. Ch. XIX, 83.

20 g des Esters reduzierte ich mit der dreifachen berechneten Menge (= 16 g) Natrium in Form von 4% Amalgam in wässrig alkoholischer Lösung zu Oxysäure; ich konnte nach der früher angegebenen Methode 10 g = zirka 60% der Theorie isolieren.

Sie ist ein zäher, wasserklarer Sirup, vollkommen in Wasser, Alkohol und Äther löslich; zur Krystallisation konnte ich die Säure nicht bringen. Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser und aus diesem in kleinen, weißen Krystallwarzen erhältlich.

0.3139 g verlieren im Toluolbade 0.0196 g H₂O; nach Glühen hinterbleiben 0.0539 g CaO = 18.32% statt 18.54% für Ca(C₆H₁₁O₃)₂.

Auch eine Titration der Säure führte ich aus:

0.3065 g verbrauchten 11.3 cm³ fünftelnormales NaOH, daraus Molekulargewicht 135.6 (Theorie = 132).

Als Siedepunkte fand ich:

bei 15 bis 16 mm Quecksilber... 143 bis 145°
 bei 22 mm Quecksilber..... 150°.

Die destillierte Säure ist unverändert klar wasserlöslich; eine Titration ergab:

0.2273 g verbrauchten 17.4 cm³ zehntelnormales NaOH, daraus Molekulargewicht 130.6.

Eine Wasserabspaltung zu α - β ungesättigten Säure beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke ist nach der Konstitution der Oxysäure natürlich ausgeschlossen, hingegen schien ein analoges Verhalten, wie es die α -Diäthyl- und die α -Methylpropyl- β -Oxybuttersäure dabei zeigt, nicht ausgeschlossen; diese zerfallen nämlich nach Beobachtungen von Schnapp¹ und Jones² fast glatt in Acetaldehyd und die entsprechende dialkylierte Essigsäure.

¹ Schnapp, Ann. 201, 65.

² Jones, Ann. 226, 288.

5 g Oxysäure wurden durch einen Tag am Rückflußkühler mit freier Flamme zum Sieden erhitzt; ich bemerkte bloß einen minimalen Geruch nach Acetaldehyd — im Kochgefäße resultiert eine kaum gefärbte Masse, noch zäher als vorher. Sie besteht beiläufig zur Hälfte aus unverändertem Ausgangsmaterial, das sich bei 145°, 16 mm Druck abdestillieren läßt und höher siedenden, wasserunlöslichen Rückständen; Isobuttersäure konnte ich nicht nachweisen.

Die zur vorstehenden isomere β -Oxy- γ -Dimethylbutter-säure, die von Braun¹ dargestellt wurde, läßt sich ebenfalls ohne Zersetzung im Vakuum übertreiben. Siedepunkte:

165 bis 166° bei 35 mm Quecksilber,
173 bis 175° bei 43 mm Quecksilber.

¹ Braun, M. f. Ch. XVII, 211.