

Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd

von

Pharm. mag. **Edmund Weis.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Einer Aufforderung des Herrn Hofrates Lieben folgend, beschäftigte ich mich mit dem genaueren Studium des von Schachner aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd dargestellten Kondensationsproduktes $C_7H_{14}O_3$.

Der zur Untersuchung benötigte Körper wurde in ähnlicher Weise, wie dies Schachner getan, gewonnen und gereinigt, nur wurden statt reinen Formisobutyraldols auch die bei der Reinigung abfallenden Kristallisationsgemische von Formisobutyraldol und Kondensationsprodukt zur Kondensation mit Acetaldehyd herangezogen, wodurch die großen Verluste der Methode bedeutend verringert wurden.

Auch wurde es vorgezogen, statt das Gemisch der Aldehyde mit der Hand zu schütteln, die Aldehyde samt der Pottaschelösung in einem gut schließenden, fest geschlossenen und zugebundenen Pulverglas einen Tag lang in der Schüttelmaschine eingespannt zu schütteln, was auch zur Verbesserung der Ausbeute beitrug.

Da die fraktionierte Kristallisation und insbesondere die Kristallabscheidung aus der letzten wässrigen Mutterlauge sich sehr zeitraubend erwies, zog ich es vor, die Auskristallisation des leichtest löslichen Anteils ($C_7H_{14}O_3$) nicht abzuwarten, sondern die Mutterlauge mit Äther zu extrahieren und den Äther verdunsten zu lassen.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde durch eine Elementaranalyse als der Formel $C_7H_{14}O_3$ entsprechend festgestellt. Der Versuch einer Bromaddition fiel negativ aus. Der von mir hergestellte Körper war also derselbe, der auch Schachner zur Untersuchung vorgelegen hatte.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde vorerst ein Oxim des Kondensationsproduktes hergestellt, dann wurde das letztere reduziert und schließlich sein Acetylderivat bereitet.

A. Oxim.

4 g des Körpers $C_7H_{14}O_3$ wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in folgender Weise oximiert: 17 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst, etwas weniger als die berechnete Menge Soda zur Neutralisation der Salzsäure zugesetzt und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung zur möglichst konzentrierten wässrig-alkoholischen Lösung der zu oximierenden Substanz gegeben und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Gemisch noch 6 Stunden mit aufgesetztem Rückflußkühler am Wasserbad erwärmt und endlich der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther geschüttelt, die ätherische Schichte von der wässrigen mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt und mit frisch entwässertem Natriumacetat getrocknet. Der vom Natriumacetat abfiltrierte Äther wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen, worauf das Oxim als ein zähes, dicköliges, gelbliches Produkt von honigartigem Geruche zurückblieb. Damit wurde nun zunächst eine Elementaranalyse mit vorgelegter blanker Kupferspirale vorgenommen.

I. 0·1538 g Substanz gaben 0·2953 g CO_2 und 0·1306 g H_2O .

II. 0·3106 g Substanz gaben 0·5924 g CO_2 und 0·2673 g H_2O .

Hierauf wurde der Gehalt an Stickstoff nach Dumas ermittelt.

III. 0·1293 g Substanz lieferten bei 750·1 mm Druck und einer Temperatur von 15° C. 9·6 cm^3 Stickstoff.

IV. 0·1989 g Substanz lieferten bei 748·1 mm Druck und einer Temperatur von 18° C. 15·5 cm^3 Stickstoff.

Das Resultat dieser Analysen ergibt demnach auf 100 Teile Substanz:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$C_7H_{15}NO_3$	$C_7H_{13}NO_2$
C.....	52·36	52·02	—	—	52·11	58·67
H.....	9·52	9·65	—	—	9·40	9·17
N.....	—	—	8·58	8·86	8·71	9·81

Das durch Oximierung erhaltene Produkt war demnach das dem Kondensationsprodukte $C_7H_{14}O_3$ entsprechende Oxim $C_7H_{15}NO_3$.

Es war also im Kondensationsprodukte nur ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom unter Wasseraustritt durch Hydroxylamin angegriffen worden.

B. Reduktion.

10 g des Körpers $C_7H_{14}O_3$ wurden in 200 cm^3 Wasser unter Zusatz von zirka 50 cm^3 Alkohol gelöst. Hierauf wurde die vierfache Menge des für 2H berechneten Aluminiumamalgams zugesetzt. Die Bereitung des letzteren erfolgte in folgender Weise: Blanke Aluminiumblechstreifen wurden mit einigen Kubikzentimetern einer 50prozentigen wässerigen Kaliumhydroxydlösung zur Anätzung versetzt. Nach einigen Minuten wurde metallisches Quecksilber zugegossen und durch eine Viertelstunde geschüttelt. Die Streifen amalgamierten sich rasch. Das überschüssige Quecksilber und die Kalilauge wurden abgossen, die Streifen rasch einige Male mit destilliertem Wasser zur Entfernung der Lauge abgewaschen und dann der oben angegebenen Lösung zugefügt. Es trat sofort Wasserstoffentwicklung ein, die nach zirka 48 Stunden beendet war, wodurch das Aluminium in Hydroxyd zerfiel, von dem dann abfiltriert wurde. Der auf dem Filter zurückbleibende Brei wurde mehrmals auf dem Saugfilter mit warmem Wasser nachgewaschen und dann neuerdings (einige Tage hindurch) mit warmem Wasser behandelt. Die erhaltenen Filtrate wurden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der wässerigen getrennt, dann mit frisch entwässertem Natriumsulfat versetzt und einen Tag lang stehen

gelassen. Hierauf wurde vom Natriumsulfat abfiltriert und der Äther zum größten Teile durch vorsichtige Destillation entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Es blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine dick-ölige farblose Flüssigkeit im Gewichte von nicht ganz 2 g zurück.

Da die Ausbeute auffallend gering schien, wurde der abdestillierte Äther, um einen etwa bei der Destillation mitgegangen Teil des Reduktionsproduktes konstatieren und eventuell weiter verwenden zu können, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb jedoch kein Rückstand. Es mußte daher bei der geringen Ausbeute der Aluminiumhydroxydbrei noch viel vom Reduktionsprodukte zurückgehalten haben. Daher wurde er mit Äther-Alkohol extrahiert und die Lösung verdunsten gelassen. Es resultierte eine dickölige, farblose Substanz, die auch nach längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum nicht fest wurde. Sie hatte keinen Geruch und einen bitteren Geschmack.

Trotzdem so die Ausbeute auf ungefähr 3·5 g gebracht, also fast verdoppelt wurde, muß sie als eine schlechte bezeichnet werden, da sie nur wenig mehr als ein Drittel der theoretischen Ausbeute betrug. Aber auch bei einer neuerdings mit 10 g Substanz vorgenommenen Reduktion gelang es nicht, eine bessere Ausbeute zu erzielen, trotz aller Bemühungen, das Magma vollständig zu erschöpfen. Vielleicht bleibt ein Teil des Reduktionsproduktes in der wässrigen Lösung zurück, die ich mit Äther zu extrahieren versucht hatte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·4235 g Substanz gaben 0·8829 g CO₂ und 0·4224 g H₂O.
 II. 0·1795 g Substanz gaben 0·3720 g CO₂ und 0·1743 g H₂O.

Daraus berechnen sich für 100 Teile Substanz:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C ₇ H ₁₆ O ₃	C ₇ H ₁₄ O ₃
C	56·86	56·52	56·69	57·48
H	11·18	10·89	10·90	9·68

Die Verbrennungsergebnisse stimmten daher für einen Körper von der Formel $C_7H_{16}O_3$. Daß im Reduktionsprodukte keine Aldehydgruppe mehr vorhanden war, ergibt sich daraus, daß mit ammoniakalischer Silberlösung auch nach längerem Erwärmen kein Silberspiegel entstand.

C. Acetylierung.

Hier ist vorauszuschicken, daß theoretisch folgende drei Acetyl-derivate des Körpers $C_7H_{14}O_3$ in Betracht zu ziehen waren:

1. Der Körper $C_{11}H_{18}O_5$ mit zwei Acetylgruppen als Folge einer Acetylierung der OH-Gruppen allein.

2. Der Körper $C_{15}H_{24}O_8$ mit vier Acetylgruppen, wo sowohl Acetylierung der OH-Gruppen, als auch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe eingetreten wäre.

3. Der Körper $C_{11}H_{20}O_6$ mit zwei Acetylgruppen infolge einer bloßen Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe und ohne Acetylierung der OH-Gruppen.

Zur Darstellung des Acetyl-derivates wurden nun 10 g des Ausgangsmaterials mit 60 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 138° unter Zusatz von 10 g frisch entwässertem Natriumacetat durch 6 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Paraffinbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemenge in viel Wasser gegossen, Soda zugesetzt und die Mischung gut geschüttelt. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich die ölige Schicht in Äther vollkommen löste. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, mit Wasser zur völligen Entfernung etwa anhaftender Soda gewaschen, hierauf einen Tag lang über frisch geschmolzenem Calciumchlorid stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren vom Calciumchlorid wurde der Äther im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen. Als Rückstand blieb nun ein dickköliges, schwach gelblich gefärbtes Produkt, von angenehmem eigenartigem Geruch, das schwerer als Wasser war und nach mehrtägigem Stehen einen schwachen Geruch nach Essigsäure aufwies. Deshalb wurde es nochmals mit Wasser, in welchem wenig Soda gelöst war, geschüttelt. Nunmehr wurde

ein schön farbloses Produkt erhalten, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten erhaltene Rückstand nahm aber bald wieder einen, wenn auch sehr schwachen, gelblichen Stich an, der wahrscheinlich durch geringe Mengen des Zersetzungsproduktes verursacht wurde.

Bei der Elementaranalyse lieferte das Acetylderivat folgende Resultate:

- I. 0·1544 g Substanz gaben 0·3229 g CO₂ und 0·1035 g H₂O.
 II. 0·1466 g Substanz gaben 0·3066 g CO₂ und 0·1020 g H₂O.
 III. 0·1967 g Substanz gaben 0·4125 g CO₂ und 0·1357 g H₂O.

Daraus ergibt sich für 100 Teile Substanz:

	I.	II.	III.
C	57·03	57·04	57·20
H	7·51	7·80	7·89

Für die drei theoretisch möglichen Acetylderivate ergibt sich folgender Prozentgehalt:

	Berechnet für		
	C ₁₁ H ₁₈ O ₅	C ₁₅ H ₂₄ O ₈	C ₁₁ H ₂₀ O ₆
C	57·26	54·18	53·14
H	7·73	7·29	8·14

Die Verbrennungen stimmen also unzweifelhaft für das Acetylderivat C₁₁H₁₈O₅.

Es waren hienach die zwei OH-Gruppen acetyliert worden, ohne daß Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe stattgefunden hätte.

Da von den drei möglicherweise entstehenden Acetylderivaten dieses das einzige mit unangegriffener Carbonylgruppe war, mußte es die Aldehydreaktion geben. Es wurde daher ein kleiner Teil des Produktes in warmem Ammoniak gelöst und nach Zusatz von Silbernitratlösung kurze Zeit erhitzt, worauf ein schöner Silberspiegel entstand. Es deutete also auch diese Reaktion in Übereinstimmung mit den Verbrennungsergebnissen auf das Acetylderivat C₁₁H₁₈O₅.

Nun wurde noch eine Titration vorgenommen, und zwar auf dieselbe Weise, wie dies Wessely¹ getan hatte. Es wurden 0·1521 g Substanz mit dem zehnfachen der berechneten $\frac{1}{5}$ Normal-Kalilauge solange in einem Kolben erwärmt, bis die öligen Tropfen des Acetylderivates verschwunden waren und sich auch nach dem Abkühlen nicht mehr zeigten. Dann wurde mit $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Dabei ergab sich, daß zur Neutralisation dieser 0·1521 g des Acetylderivates $7\cdot0\text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ Normal-Kalilauge erforderlich waren.

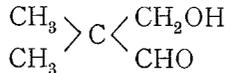
In 100 Teilen fanden sich daher:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{11}H_{18}O_5$	$C_{15}H_{24}O_8$	$C_{11}H_{20}O_6$
Acetyl	39·61	37·38	51·81	34·68

Es stimmt also auch dieses Resultat wenigstens annähernd auf das Diacetat $C_{11}H_{18}O_5$.

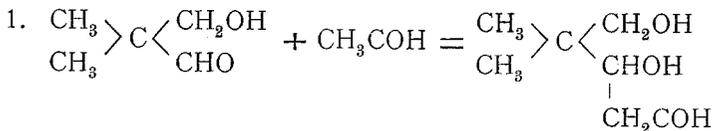
Das Ergebnis obiger Untersuchung ist nun folgendes:

Wessely hatte² den exakten Beweis geliefert, daß dem Formisobutyraldol die Strukturformel

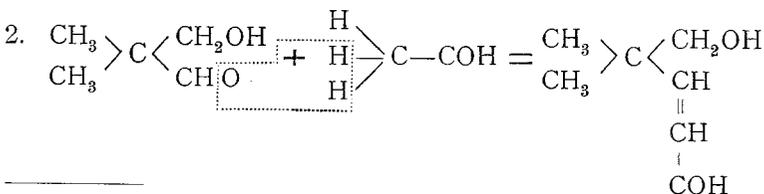


zukomme.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf dieses Aldol war im Sinne einer der beiden folgenden Gleichungen möglich:



oder unter Wasseraustritt:



¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 21, p. 216 u. ff.

² Monatshefte für Chemie, 1900, p. 220.

Im ersteren Falle wäre also eine gesättigte, im letzteren eine ungesättigte Verbindung entstanden.

Die Resultate der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung Schachner's, die Tatsache, daß der neue Körper Brom nicht addierte, ferner die von mir ermittelten Verbrennungsergebnisse des Oxims, Acetylderivates und Reduktionskörpers schließen das Entstehen einer Verbindung $C_7H_{12}O_2$ aus und stellen für den neuen Körper die Formel $C_7H_{14}O_3$ fest.

Weiters ist für die Konstitutionsformel festgestellt, daß der Körper kein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom enthielt.

Durch die Oximierung ließ sich eruieren, daß der Körper nur ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthielt; es mußte also das Acetaldehyd die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms in der Carbonylgruppe des Formisobutyraldols aufgehoben haben, indem es dasselbe durch Abgabe eines Atoms H in eine OH-Gruppe umwandelte; die dadurch sowohl am Formisobutyraldol als auch am Acetaldehyd freiwerdende Valenz von C konnte in gegenseitige Bindung treten.

Dafür spricht ebenfalls das Resultat der Reduktion, welches die Anwesenheit von nur einer Carbonylgruppe bewies.

Aus der Zusammensetzung des Acetylderivates ergab sich die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen. Es kann demnach behauptet werden, daß die Kondensation im Sinne der ersten Gleichung vor sich ging.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrat Lieben für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit aufs wärmste zu danken.
