

# Über die Kondensation von Isobutyraldehyd mit Malonsäure

von

Dr. Arthur Silberstein.

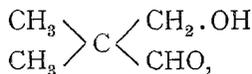
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1903.)

Durch Kondensation von Acet- und Propionaldehyd mit Malonsäure war Komnenos im Jahre 1883<sup>1</sup> zu ungesättigten einbasischen Säuren gelangt; ebenso führte ein Versuch, Isobutyraldehyd mit Malonsäure zu kondensieren, ausgeführt von Braun im Jahre 1896,<sup>2</sup> zu günstigen Resultaten, indem dieser eine Isohexensäure und eine Oxyisocaprinsäure sowie das Lacton der letzteren erhielt.

Einer Anregung des Herrn Dr. Pomeranz folgend, stellte ich mir die Aufgabe, Malonsäure auf das Isobutyraldehyd einwirken zu lassen und die Reaktionsprodukte zu untersuchen.

Das Isobutyraldehyd,



von Wessely<sup>3</sup> zuerst dargestellt, ist leicht aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch Schütteln beider mit Pottasche in einer dickwandigen Flasche zu erhalten. Ich verwendete zu

<sup>1</sup> Komnenos, Annalen, 218, S. 166.

<sup>2</sup> Braun, Monatshefte für Chemie, 1896, S. 207.

<sup>3</sup> Wessely, Monatshefte für Chemie, 1900, S. 216.

meinen Versuchen das durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge warmen Wassers gereinigte Produkt. Von diesem erhitzte ich 30 g mit der gleichen Menge Malonsäure 8 Stunden am Wasserbade und verwendete als Kondensationsmittel Eisessig (13 g), dem ich 10% Essigsäureanhydrid zusetzte.

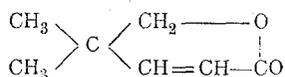
Da ich aber fast das ganze Ausgangsmaterial unverändert zurück erhielt, bediente ich mich bei einem zweiten Versuche eines anderen Kondensationsmittels, nämlich des alkoholischen Ammoniaks, geleitet durch eine Arbeit Knoevenagel's,<sup>1</sup> der aromatische Aldehyde mit Malonsäure durch Ammoniak kondensiert und sehr gute Ausbeuten an ungesättigten Säuren erhalten hatte.

Ich nahm 25 g Aldol, 25 g Malonsäure (molekulare Mengen), vermengte die beiden festen Körper und übergießte das Gemenge in einem Kolben mit 63 g alkoholischem Ammoniak von 6·5-prozentigem Gehalte, so daß also ein Molekül NH<sub>3</sub> auf ein Molekül Malonsäure kam. Der Alkohol wurde sofort abgedampft, das Reaktionsgemisch noch etwa eine Stunde am Wasserbade erwärmt, wobei ziemliche CO<sub>2</sub>-Entwicklung und das Auftreten eines eigenartigen Fruchtgeruches, der später wieder verschwand, zu bemerken waren.

Nach Beendigung der Reaktion hatte ich im Kolben einen schwach grünlichgelb gefärbten Brei, der aus einem dicklichen Sirup und darin verteilten feinen, weißen Nadelchen bestand.

Ich nahm das Ganze in Wasser auf und ließ die Flüssigkeit aus einem Büchner'schen Trichter absaugen, wobei ich mit wenig Wasser nachwusch. Auf dem Filter blieb ein rein weißer, in Nadeln krystallisierter Körper, den ich nun einer näheren Untersuchung unterzog. Das Filtrat behandelte ich besonders nach der weiter unten folgenden Beschreibung.

#### Das Lacton der 4-Dimethylmethylol-Croton-1-säure.



Der erwähnte Körper ist in Äther, warmem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol löslich, verhält sich, in Alkohol

<sup>1</sup> Knoevenagel, Berl. Ber., 1898, 3, S. 2596.

gelöst, gegen Lackmus neutral und zeigt einen Schmelzpunkt von  $177^\circ$ . Da sich dieses Reaktionsprodukt bei längerem Kochen in Kali löste und in  $\text{CS}_2$ -Lösung Brom addierte, vermutete ich, daß ein ungesättigtes Lacton vorliege. Ich reinigte es durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Alkohol und ließ es dann im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen.

Die Analyse ergab:

- I.  $0.2243\text{ g}$  Substanz gaben  $0.5477\text{ g CO}_2$  und  $0.1630\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0.2101\text{ g}$  Substanz gaben  $0.5117\text{ g CO}_2$  und  $0.1542\text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$
H . . . . .	8.15	8.23	7.93
C . . . . .	66.59	66.42	66.66

Eine mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, wobei ich Benzol als Lösungsmittel verwendete, ergab folgende Werte:

		Berechnet für	
I.	II.	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	$2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$
258.57	259.50	126	252

Hieraus geht hervor, daß das Lacton (wie das Isobutyrylformaldol) dimolekular ist.

Durch Kochen mit Ätzbaryt am Rückflußkühler versuchte ich nun, das mutmaßliche Lacton aufzuspalten und so zu einem Ba-Salze der entsprechenden Oxysäure zu gelangen. Das überschüssige  $\text{Ba(OH)}_2$  wurde durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  ausgefällt und  $\text{BaCO}_3$  abfiltriert. Beim Abdunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure hinterbleibt ein amorphes weißes Salz. Dasselbe wurde zwischen Filterpapier abgepreßt und bei  $105^\circ$  zum konstanten Gewichte getrocknet.

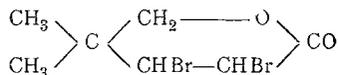
$0.743\text{ g}$  Salz gaben  $0.398\text{ g BaSO}_4$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}$
Ba . . . . .	31.53	32.45

Hierauf schritt ich zur Darstellung des Bromadditionsproduktes.

### Das Dibromlacton.



Zu einer gewogenen Menge Lacton, die in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, ließ ich unter Eiskühlung aus einer gewogenen Brompipette Brom zufließen. Die addierte Menge Brom entsprach ziemlich genau der berechneten:

0·225 g Lacton erfordern 0·285 g Br zur Sättigung; gebraucht wurden 0·2886 g Br.

Der Schwefelkohlenstoff wurde sodann im Vakuum abdunsten gelassen, wobei sich das Dibromlacton in fester Form abschied. Es war in ungereinigtem Zustande schwach gelb gefärbt. Ich preßte es zwischen Filtrierpapier ab und ließ es aus Benzol umkrystallisieren, wobei es sich in farblosen Krystallen abschied, die sich im Tageslichte bald violett färbten. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 152° (Zersetzung?).

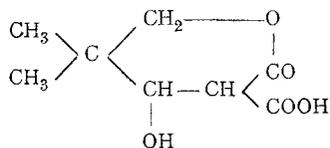
Eine Halogenbestimmung nach Carius gab folgendes Resultat:

0·212 g Bromadditionsprodukt gaben 0·2759 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
Br . . . . .	55·37	55·96

### Die Lactonsäure der (1-Oxy-2, 2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure.



Wie eingangs erwähnt wurde, erhielt ich nach der Kondensation zunächst einen Krystallbrei, aus dem ich durch

Filtration das feste Lacton gewann. Das Filtrat wurde stark bis zur Sirupdicke eingedampft, dann im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach zwei Tagen war der Sirup zu einer klebrigen Krystallmasse erstarrt. Eine Probe hievon, mit Kalilauge erhitzt, gab starke Ammoniakentwicklung, woraus ich auf das Vorhandensein eines Ammonsalzes schloß.

Das Ganze wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und dann wiederholt mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde abdestilliert und aus der zurückbleibenden, stark sauer reagierenden Flüssigkeit schieden sich beim Stehen die Nacht über sehr schöne Krystalldrusen aus.

Dieser Körper, der bei  $82^{\circ}$  schmilzt, ist in Wasser und Äther löslich. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt war starke  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu bemerken. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich rein weiße, glänzende, sternförmig angeordnete Nadeln aus, welche, sorgfältig getrocknet, bei der Verbrennung folgendes Resultat lieferten:

0·2965 g Substanz gaben 0·5520 g  $\text{CO}_2$  und 0·1698 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$
H .....	6·42	6·38
C .....	50·77	51·06

### Ca-Salz der zweibasischen (1-Oxy-2,2-Dimethyl-2-Methylol-) Äthylmalonsäure.

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit gefälltem  $\text{CaCO}_3$  übersättigt und so lange gekocht, bis sie alkalische Reaktion zeigte. Das überschüssige  $\text{CaCO}_3$  wurde in der Hitze abfiltriert und die klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure abdunsten gelassen.

Schon nach mehreren Stunden schied sich das Salz in schönen weißen, seidenglänzenden Nadeln aus. Ich goß die Mutterlauge ab und ließ das Ca-Salz in drei Fraktionen auskrystallisieren, die jedoch in ihrem Äußeren schon einander ähnlich waren.

Die Analyse ergab:

0·6305 g zwischen Filtrierpapier ausgepreßtes und am Tonteller getrocknetes Salz verloren im Toluolbade 0·1435 g H<sub>2</sub>O; daraus berechnen sich vier Moleküle H<sub>2</sub>O.

### I. Fraktion.

0·487 g im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·11495 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> Ca
Ca.....	16·86	16·39

### III. Fraktion.

0·416 g im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·09855 g CaO.

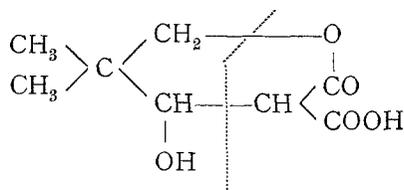
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> Ca
Ca.....	16·92	16·39

### Konstitutionsbeweis der Säure.

Wenn der Säure tatsächlich die beigelegte Formel zukommt, so muß sie beim Erhitzen unter CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abspaltung in das oben beschriebene Lacton übergehen, ähnlich wie die von Braun aus Isobutyraldehyd und Malonsäure erhaltene Säure durch CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abspaltung übergeht in das entsprechende Lacton.

Ferner muß sie bei Oxydation, wenn 3 O auf ein Molekül Säure kommen, Dimethylmalonsäure liefern.



Zunächst versuchte ich also, die Säure durch Erhitzen in das Lacton überzuführen. 1 g Säure wurde in einem Röhrchen im Ölbad auf 110° erhitzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufgehört hatte. Den zurückbleibenden Körper nahm ich in warmem Alkohol auf, aus dem das Lacton in den bekannten Nadelchen auskristallisierte. Es zeigte, getrocknet, einen Schmelzpunkt von 177°. Eine Verbrennung ergab ein befriedigendes Resultat.

### Oxydation der Säure.

10 g der Säure wurden in 500 g Wasser bis zur stark alkalischen Reaktion mit KOH versetzt und dazu unter Kühlung mit kaltem Wasser und fortwährendem Umschütteln 16·5 g KMnO<sub>4</sub> in zweiprozentiger Lösung langsam zutropfen gelassen, also 3 O kamen auf ein Molekül Säure. Jeder einfallende Tropfen entfärbte sich sofort. Nachdem vom Braunstein abfiltriert war, wurde die klare Lösung, die stark alkalisch reagierte, mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert und auf ein kleines Volum abgedampft. Hierauf wurde sie im Schacherlapparate ausgeäthert, der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein weißer krystallinischer Körper, der in wässriger Lösung sauer reagierte. Durch Kochen mit CaCO<sub>3</sub>, Filtrieren und Eindunsten der Lösung im Vakuum stellte ich das Kalksalz dar, das ich fraktioniert krystallisieren ließ.

#### I. Fraktion.

0·3132 g im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·12685 g CaO

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
Ca .....	28·93	$\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \text{Ca}$ 28·16

#### Letzte Fraktion.

0·4534 g im Toluolbade getrocknetes Salz ergaben 0·15165 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca}$
Ca . . . . .	23·89	23·52

Während also die eine Endfraktion Werte gibt, die der Dimethylmalonsäure entsprechen, nähern sich die der zweiten der Malonsäure.

Um das Calciumsalz der Dimethylmalonsäure von dem etwa in geringer Menge beigemengten Salze der Malonsäure möglichst vollkommen zu trennen, laugte ich ersteres mit kaltem Wasser aus, worin ja malonsaures Ca nur sehr schwer löslich ist. Nach dem Filtrieren versetzte ich das Filtrat mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um die Dimethylmalonsäure frei zu machen.

Hierauf zog ich im Schacherlapparate mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein weißer kristallinischer Körper, der im zugeschmolzenen Röhrchen einen Schmelzpunkt von  $185^\circ$  zeigte. Beim Erhitzen trat der bekannte Isobuttersäuregeruch unter gleichzeitiger Entwicklung von  $\text{CO}_2$  auf.

Eine Verbrennung des aus Wasser umkristallisierten und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

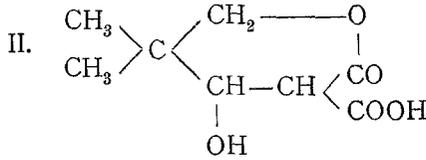
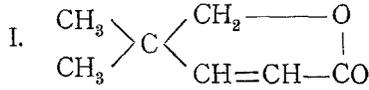
0·2471 g Substanz ergaben 0·41016 g  $\text{CO}_2$  und 0·13424 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

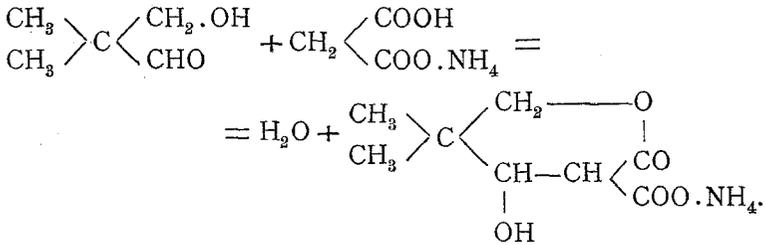
	Gefunden.	Berechnet für $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{COOH})_2$
C . . . . .	45·27	45·45
H . . . . .	6·09	6·06

Somit erscheint die Bildung von Dimethylmalonsäure bei der Oxydation der Lactonsäure erwiesen.

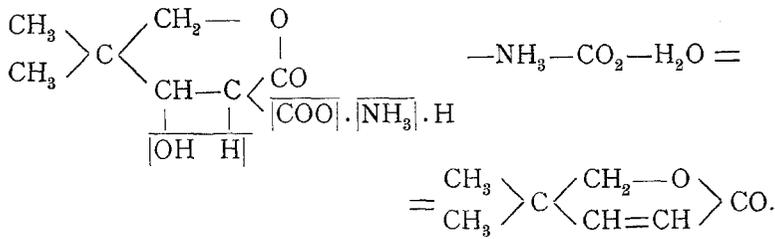
Nach den ausgeführten Versuchen entstehen also im ganzen zwei Körper bei der Kondensation von Isobutyraldehyd mit Malonsäure:



Die ursprüngliche Reaktion zwischen dem Aldole (ein Molekül), der Säure (ein Molekül) und Ammoniak (ein Molekül) dürfte wohl im Sinne der Gleichung verlaufen:



Ein Theil dieses Ammonsalzes geht dann unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  über in das Lacton:



Es sei mir noch gestattet, dem Herrn Hofrate Lieben sowie Herrn Dr. Pomeranz für die mir im Laufe der Arbeit erteilten Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.