

Der synthetische Isopropylacetaldehyd und seine Kondensationsprodukte

von

M. Cihlar.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1903.)

Schon vor einigen Jahren¹ hat Lieben über die wichtigsten Resultate der Forschung über die Kondensationsprodukte der Aldehyde einen zusammenhängenden Rückblick geliefert, theoretische Schlüsse gezogen und Vermutungen ausgesprochen, die, wie aus der zweiten Lieben'schen Abhandlung² ersichtlich ist, durch die späteren Arbeiten tatsächlich bestätigt wurden. Neben den Beweisen für die längst von Lieben und Zeisel erkannte Gesetzmäßigkeit bei der Bildung der ungesättigten Aldehyde fanden sich auch im Laufe der Zeit zahlreiche Fälle, die in den späteren Untersuchungen entschieden für die von Lieben als wahrscheinlich ausgesprochene Regel sprachen, wonach dem Isobutyraldehyd ähnlich konstituierte Aldehyde durch Kali in Ester, respektive in Säure und zugleich in (dem zuerst entstehenden Aldol entsprechende) Glykole übergeführt werden.

Die Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds, die von L. Kohn³ und von Rosinger⁴ näher untersucht worden sind, schienen jedoch dieser Regel nicht zu folgen; denn während nach Lieben zu erwarten gewesen wäre, daß aus Isovaler-

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 68 ff.

² Ebenda, 1901, 289.

³ Ebenda, XVII, 126 ff.; XVIII, 203 ff.

⁴ Ebenda, XXII, 545 ff.

aldehyd, der hauptsächlich aus Isopropylacetaldehyd besteht, bei der Kondensation mit Kali oder Pottasche Aldol und ein ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ sich bilden, ergaben die Untersuchungen von L. Kohn und von Rosinger, daß außer diesen beiden Produkten noch ein Ester entsteht, der durch Kali in Isovaleriansäure und ein Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ gespalten wird.

Wenn man nun erwägt, daß der Gärungsamylalkohol neben Isopropyläthol auch Methyläthyläthol (in kleinerer Menge) enthält, daß der durch Oxydation daraus bereitete Aldehyd daher aus einem Gemenge von Isopropylacetaldehyd mit kleineren Mengen Methyläthylacetaldehyd besteht, so bot sich der Gedanke dar, daß der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ der Anwesenheit des Isopropylacetaldehyds, der Ester sowie das daraus hervorgehende Glykol der Anwesenheit des Methyläthylacetaldehyds ihre Entstehung verdanken. Um diesen Gedanken experimentell zu prüfen, forderte mich Hofrat Lieben auf, reinen Isopropylacetaldehyd auf synthetischem Wege darzustellen und seine Kondensationsprodukte zu untersuchen, wobei sich ergeben sollte, ob die Kondensation in diesem Falle nur Aldol und ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ oder ob sie eventuell auch Ester und Glykol liefern würde.

Erste Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Reindarstellung des synthetischen Isovaleraldehyds (Isopropylacetaldehyds) benützte ich die trockene Destillation von isovaleriansaurem Calcium mit ameisensaurem Kalk. Da auch die käufliche Isovaleriansäure nur ein Endprodukt der Oxydation des Gärungsamylalkohols bildet, daher nicht rein ist, mußte sie auf synthetischem Wege dargestellt werden. Zu dem Zwecke wurde nach Angaben von Erlenmeyer und Hell¹ als Ausgangsmaterial Isobutyljodid gewählt, um durch Überführung in das entsprechende Cyanid nachfolgende Verseifung und Zersetzung des Kalisalzes zu der Isovaleriansäure (Isopropylelessigsäure) zu gelangen.

450 g Isobutyljodid wurden in 200 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann

¹ Annalen, 160, 266; Schmiedt-Sachtleben, Annalen, 193, 92.

wieder Alkohol zugegeben, bis die Lösung ganz klar wurde. Es resultierten im ganzen etwa 900 g der Lösung, die in Portionen zu je 25 g mit 7·5 g Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren durch zirka 32 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Die Überführung in das Cyanid geht mit sehr schlechter Ausbeute vor sich, weil neben der langsamen Zersetzung des Jodids auch die Isonitrilbildung störend wirkt, die nach dem widerlichen Geruche der tiefbraunen Flüssigkeit zu erkennen war. Die geöffneten Röhren wurden mit Alkohol ausgewaschen und die Flüssigkeit durch Filtration und mehrmaliges Nachwaschen vom gebildeten Jodkalium, eventuell vom unzersetzt gebliebenen Cyankalium getrennt. Die das Isobutylcyanid enthaltende Lösung wurde mit der entsprechenden Menge festen Kalis zirka 32 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Da sich noch immer Ammoniak entwickelte, wurde das Erhitzen durch weitere 4 Tage fortgesetzt, bis alles Cyanid verseift war. Das gebildete isovaleriansaure Kalium wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich eine braune ölige Schichte abscheidet. Obgleich ich sowohl die Flüssigkeit wie auch das ausgefällte Kaliumsulfat mehrmals ausgeäthert hatte, erhielt ich nur eine 65prozentige Ausbeute an unreiner Säure, aus der nach zweimaliger fraktionierter Destillation 105 g reiner, bei 176° konstant siedender Säure resultierten.

Die Säure (stark mit Wasser versetzt) wurde mit kohlen-saurem Kalk neutralisiert und mit einem Überschusse von CaCO_3 einen Tag im Wasserbade am Rückflußkühler auf 80° erwärmt. Die noch immer stark nach Isovaleriansäure riechende wässrige Lösung des Salzes wurde heiß abfiltriert, der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und zusammen mit ameisensaurem Kalk (äquimolekulare Menge mit Überschuß von 15%) im Wasserbade bei 70° abgedampft. Das Salz kristallisierte in schönen, sehr feinen Schuppen aus, die sich zuerst gummiartig als ein dünner Überzug an der Oberfläche der Lösung ausschieden. Die Mischung beider Salze wurde 2 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, dann fein gepulvert in Portionen zu 10 g verteilt.

Die trockene Destillation wurde in kleinen Retorten ausgeführt und zwar so, daß in eine 25 bis 30 cm^3 fassende

Retorte 10 g des Salzgemenges eingetragen und mit freier Flamme langsam erhitzt wurden. Dabei ging zuerst immer Wasser über, auf welchem ein ziemlich dickes, dunkelkarmin gefärbtes Öl — der unreine Aldehyd — schwamm. Nach 20 Destillationen wurde das Öl vom Wasser abgehoben, gesammelt und über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Es resultierten aus 203 g des Salzgemenges (125 g isovaleriansaures Calcium, entsprechend 105 g Säure + 78 g Formiat) 28 g des öligen Destillates, das sodann der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bis 110° gingen ungefähr zwei Fünftel des Öls farblos über; die Fraktion 110 bis 130° ist schwach gelb gefärbt, während die höher siedenden Anteile (etwa ein Drittel des Ganzen) als dunkelbraune, fast schwarze Flüssigkeit übrig blieben, die für die Gewinnung des Isovaleraldehyds außer acht gelassen werden mußten. Aus den Fraktionen bis 130° wurde durch mehrmaliges Fraktionieren der reine Aldehyd gewonnen, der ganz konstant bei 92·5 überging. Da jedoch aus 105 g Isovaleriansäure nur 10·5 g Aldehyd resultierten, wurde mit der kleinen Menge nur der erste Versuch ausgeführt, um zu sehen, ob mit alkoholischem Kali eine Kondensation stattfindet und in welchem Sinne.

Erster Kondensationsversuch mit alkoholischem Kali.

In 9·1 g frisch destillierten Isovaleraldehyd (Isopropylacetaldehyd) wurde eine zwölfprozentige alkoholische Kalilösung langsam eintropfen gelassen, bis die Temperatur nicht mehr stieg. Sie stieg bis auf 50°. In Verwendung kamen 1·2 g Kali. Die Lösung wurde dickflüssiger und färbte sich gelb. Der Valeralgeruch verschwand vollständig. 2 Stunden wurde die Lösung stehen gelassen, nachher mit noch 0·5 g Kali versetzt und 6 Stunden im Wasserbade auf 80° erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Kaliniederschlag in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther extrahiert. Nach Verjagen des Äthers wurde der gelbe, ziemlich dicke Rückstand im Vakuum sub 19 mm fraktioniert destilliert.

Es ging die größte Menge von 80 bis 100° über und zwar blieb die Temperatur einige Zeit konstant auf 86°. Von der

Fraktion von 100 bis 140° wurden einige Tropfen aufgefangen, während von 140 bis 160° nur ein einziger, dickflüssiger Tropfen überging. Im Verhältnisse zu der Ausbeute an ungesättigtem Aldehyd (Fraktion 80 bis 100°) — ich erhielt davon 2·9 g — konnte man beide anderen Fraktionen vernachlässigen.

Die Fraktion 80 bis 100° wurde noch einmal im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei sie sub 18 mm ganz konstant bei 86° überging. Das Destillat wurde über Natriumsulfat über die Nacht getrocknet und verbrannt.

0·3227 g Substanz gaben 0·3177 g H₂O und 0·8971 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₁₀ H ₁₈ O)	Gefunden
H	11·68	11·00
C	77·92	75·79

Die Verbrennung ergab kein zufriedenstellendes Resultat, da der Körper C₁₀H₁₈O äußerst leicht oxydabel und, wie von Kohn eingehend beschrieben, schwer zu reinigen ist. Ich versuchte nochmals, scharf mit geglühtem Chlorcalcium zu trocknen. Die Analyse ergab:

0·2417 g Substanz gaben 0·2476 g H₂O und 0·6954 g CO₂.

In 100 Teilen:

H	11·37
C	78·45.

Ich destillierte den Körper daher nochmals im Vakuum und verbrannte ihn unmittelbar nach der Destillation:

- I. 0·2997 g Substanz gaben 0·3172 g Wasser und 0·8511 g CO₂.
- II. 0·3014 g Substanz gaben 0·3121 g Wasser und 0·8534 g CO₂.

In 100 Teilen:

	I.	II.
H	11·72	11·46
C	77·42	77·45

Die Zahlen stimmen besser als man nach Kohn's Angaben¹ über die Schwierigkeit, den Körper rein zu erhalten, erwarten konnte und lassen keinen Zweifel, daß der von L. Kohn ausführlich untersuchte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ hier vorlag.

Es blieb noch übrig, zu untersuchen, ob die wenigen Tropfen, die ich bei der ersten Kondensation als Fraktion 100 bis 140° , respektive 140 bis 160° erhielt, möglicherweise den im Vakuum bei 140 bis 146° siedenden Ester darstellten, was nur durch Wiederholung der Kondensation mit größeren Mengen entschieden werden konnte. Zur Neudarstellung der Isopropylelessigsäure ging ich auf Prof. Lieben's Rat diesmal von der Isopropylmalonsäure aus.

Zweite Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Isopropylmalonsäure² wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler im Ölbad auf 160 bis 180° erhitzt, wobei sich CO_2 glatt abspaltete. Aus 660 g Isopropylmalonsäure erhielt ich 390 g Isovaleriansäure, die bei der ersten Destillation fast bis zum letzten Tropfen bei 176° überging. Das Kalksalz wurde diesmal nicht zusammen mit Calciumformiat abgedampft. Der Überschuß von kohlenbarem Kalk, der abfiltriert werden mußte, war von dem anhaftenden isovaleriansauren Calcium schwer durch Auswaschen zu trennen. Obwohl ich den Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen und dann noch durch 4 Tage in viel Wasser bei 30° stehen gelassen hatte, war die Ausbeute an Calciumsalz nicht quantitativ, während ich bei der ersten Bereitung des Kalksalzes beim Auswaschen des $CaCO_3$ keine Schwierigkeiten hatte und die Ausbeute an $(C_5H_9O_2)_2Ca$ quantitativ war. Die 440 g Kalksalz, bei 80° abgedampft und 3 Tage im Vakuum getrocknet, wurden in kleineren Portionen fein gepulvert und mit Calciumformiat innigst gemengt.

Die trockene Destillation wurde zur Vermeidung der Oxydation im Kohlendioxidstrom ausgeführt. Diesmal versuchte ich durch Vermischen verschiedener Mengen beider Salze die

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 133 ff.

² Conrad, Bischof, Annalen, 204, 151.

bestmögliche Ausbeute an Isopropylacetaldehyd zu erzielen. Es ergab sich, daß bei äquimolekularer Menge oder 25% Überschuß von Ameisensaurem Kalk die Ausbeute an reinem Aldehyd um 20% schlechter war als bei gleichen Gewichtsmengen (entsprechend einem 80prozentigen Überschusse an Ameisensaurem Kalk).

Die Retorten wurden zuerst ungefähr 4 Stunden im Luftbade, dann mit offener Flamme erhitzt. Nach 85 Destillationen erhielt ich im ganzen 147 g unreinen Aldehyd von fadem Geruche und öligter Konsistenz, aus dem im ganzen 54 g reinen Isopropylacetaldehyd resultierten, eine Menge, die allerdings nur 15% des theoretischen Äquivalents der Säure entspricht.

Zweite Kondensation mit alkoholischem Kali.

Diesmal wurde mehr Kali genommen, um, gemäß den diesbezüglichen Versuchen von Kohn¹ und Rosinger,² die Aldolbildung zu vermeiden.

In 15 g reinen, frisch destillierten Isovaleraldehyd wurden 3 g Kali in 12% iger alkoholischer Lösung auf einmal hineingegossen. Die Temperatur stieg bis 80°, wurde durch Kühlung nicht gehemmt und bleibt zuletzt einige Zeit bei 42° stehen. Die Lösung zeigte wieder den Farbenschlag in Gelb und eine etwas dickere Konsistenz. Hernach wurde sie wieder mit 2 g alkoholischer Kalilösung versetzt und einen ganzen Tag auf 60° im Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Kondensation wurde der Alkohol abdestilliert, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Äther geschüttelt und der ätherische Auszug getrocknet. Nach Entfernung des Äthers blieb im Kolben eine dunkelgelbe, stark riechende Flüssigkeit zurück, die der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen wurde.

Bei 16 mm gingen über bis 100° 3.9 g eines Produktes, das bei 85 bis 86° konstant siedete. Von 100 bis 160° ging gar nichts über; im Kolben blieb ein minimaler, sehr dickflüssiger, dunkelbrauner Rückstand zurück, der sich nicht weiter destillieren ließ.

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 205.

² L. c., 546.

Die Fraktion bis 100° wurde noch einmal durch Destillation im Vakuum gereinigt, wobei sie sub 17 mm konstant bei 86° übergang.

Ein Teil davon wurde verbrannt und erwies sich als ungesättigtes Aldehyd.

$0\cdot3392\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3535\text{ g}$ Wasser und $0\cdot9664\text{ g}$ CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
H	11·57	11·68
C	77·70	77·92

Der Kolbenrückstand (ungefähr $0\cdot5\text{ g}$) wurde mit alkoholischem Kali 2 Tage lang im Wasserbade auf 100° erhitzt, um zu sehen, ob sich vielleicht doch Glykol bilden werde. Doch nach Verjagen des Alkohols zeigte der Rückstand noch immer dieselbe Konsistenz und erwies sich abermals als undestillierbar.

Es blieb noch übrig, den Kondensationsversuch mit trockener Pottasche auszuführen und dadurch den bloß einseitigen Verlauf der Reaktion mit Sicherheit festzustellen.

Kondensation mit trockener Pottasche.

Die Kondensation mit Pottasche wurde nach der von Reyhler¹ mitgeteilten Methode, modifiziert nach den Versuchen Rosinger's, ausgeführt.

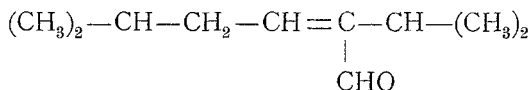
25 g Valeral wurden mit 3 g trockener Pottasche 6 Stunden im Ölbad am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde alles, was bis 170° (unter gewöhnlichem Druck) übergang, abdestilliert. Die größte Menge (ungefähr 22 g) erwies sich dabei als noch unveränderter Aldehyd. Die Prozedur wurde durch 6 Tage wiederholt, doch nach mehr als 30stündigem Erhitzen im Ölbad ging noch immer eine beträchtliche Menge (9 g) unterhalb 170° über.

Alle Rückstände der Destillationen bis 170° wurden vereinigt, mit Äther geschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach Verjagen des Äthers die getrocknete Substanz im Vakuum

¹ Ber. 1896, Ref. 1152; Bull. soc. chim. (3), 15, 971.

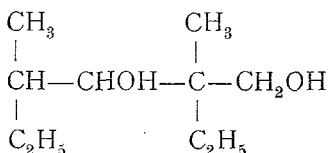
(16 *mm*) fraktioniert destilliert. Fast alles ging bis 100° (bei 84 bis 85° konstant) über. Im Kolben blieben einige Tropfen eines roten dicken Rückstandes, der keinen Estergeruch zeigte und sich nicht destillieren ließ. Aus 16 g Valeral erhielt ich 5·2 g ungesättigten Aldehyd.

Mit dem Vorstehenden glaube ich den Beweis geliefert zu haben, daß die beobachtete Abweichung von der Regel Lieben's bei der Kondensation des Valerals tatsächlich mit der Natur des bisher angewendeten Ausgangsmaterials, respektive mit dessen Unreinheit in Zusammenhang steht. Der im durch Oxydation von Gärungsamylalkohol bereiteten Aldehyd enthaltene Isopropylaldehyd liefert durch Kondensation den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, dagegen liefert der gleichfalls im Rohaldehyd enthaltene Methyläthylacetaldehyd (sei es für sich, sei es durch Kondensation mit Isopropylacetaldehyd) voraussetzlich den Ester $C_{15}H_{30}O_3$. Im Anschlusse daran wäre die von Rosinger¹ aufgestellte Formel des Esters und des ihm entsprechenden Glykols zu modifizieren. Dem ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, wofern er ausschließlich aus Isopropylacetaldehyd hervorgeht, wie es in der vorstehenden Bereitung der Fall ist, muß die Formel



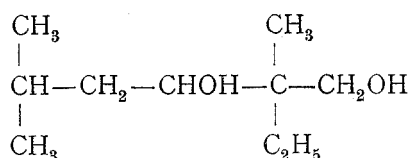
beigelegt werden, α -Isopropyl- β -isobutyl-acrolein.

Das zweite Kondensationsprodukt, der Ester, wäre als Verbindung von Isopropylessigsäure oder von Methyläthyl-essigsäure mit einem Glykol aufzufassen, dem eine der folgenden beiden Formeln zukäme:



¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 557.

oder



In dieser Beziehung sind allerdings noch Versuche über die Kondensation von Methyläthylacetaldehyd erforderlich.

Da mein Ausgangsmaterial, der synthetische Isopropylacetaldehyd, bisher überhaupt noch nicht rein dargestellt worden ist, habe ich mit der mir übriggebliebenen Menge noch das Oxim dargestellt.

Mit 5 g Isovaleraldehyd wurde die Oximierung ausgeführt. Das Oxim bildet sich glatt und siedet bei 161.3° (Barometer 759 mm). Das Nitril, welches ich aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid erhielt, zeigte keinen konstanten Siedepunkt. Die größte Menge ging bei 129.2 bis 130° über (Barometer 743 mm).

Ich kann diese Mitteilung nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer Hofrat Dr. Adolf Lieben meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, mit dem er meiner Arbeit folgte, sowie den freundlichen Rat, mit welchem er mir an die Hand ging.

Auch Dr. C. Pomeranz bin ich für seine Unterstützung und Ratschläge, die er mir bei der Arbeit zuteil werden ließ, zum innigsten Dank verpflichtet.
