

Über die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd

von

Peter Herrmann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1903.)

Calciumhydroxyd wurde in Form von Kalkwasser und von Kalkmilch bei Synthesen in der Reihe der Zucker mit Erfolg als Kondensationsmittel verwendet. Butlerow stellte durch Kondensation von Trioxymethylen mit Kalkwasser den Methylenitan dar — die erste künstlich gewonnene zuckerähnliche Substanz —, Loew erhielt durch Kondensation von Formaldehyd mit Kalkmilch die Formose; Pentaerythrit entsteht durch Einwirkung von Kalkmilch auf ein Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd. Von Interesse erschien es daher, die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf einen anderen aliphatischen Aldehyd kennen zu lernen. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd zu untersuchen. Zur Verwendung gelangten Kalkwasser und Kalkmilch, letztere auch im Einschmelzrohre bei erhöhter Temperatur.

I. Einwirkung von Kalkwasser.

20 g durch Polymerisation gereinigter, frisch dargestellter Isobutyraldehyd wurden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche ungefähr mit dem fünffachen Volum Kalkwasser versetzt und hierauf kräftig geschüttelt.

Nach Verlauf weniger Minuten schwamm über dem Kalkwasser eine dicke, ölige Schicht, die beim Umschwenken an der Gefäßwand haftete; der Aldehydgeruch war noch deutlich wahrnehmbar. Um die Kondensation, die ohne merkliche Erwärmung erfolgt war, zu Ende zu führen, blieb das Reaktionsgemisch 12 Stunden hindurch unter häufigem Umschütteln vereint; nach Ablauf dieser Zeit war der Aldehydgeruch fast völlig geschwunden.

Die Trennung des Öls von der wässrigen Schicht wurde durch Ausäthern bewerkstelligt. Die ätherische Lösung wurde, um etwa vorhandenes Calciumhydroxyd zu entfernen, mit Wasser gewaschen und hierauf über CaCl_2 getrocknet. Nachdem der Äther im Vakuum abdestilliert worden war, stellte sich das Kondensationsprodukt als klares, farbloses Öl von aldehydähnlichem Geruch dar.

Da ich vermutete, daß der Aldehyd sich zu Aldol kondensiert habe, schritt ich zur Destillation des Körpers im Vakuum.

Der Vorlauf ergab einige Tropfen Aldehyd, das Übrige ging unter einem Druck von 15 *mm* beinahe quantitativ bei 123 bis 125° über.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet (für Isobutyraldol $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$)
C	66·48	66·59
H	11·08	11·20

Zur weiteren Identifizierung wurde das Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei das dimolekulare Kondensationsprodukt in Aldehyd zerfiel, der fast quantitativ zurückgewonnen wurde. Die Entstehung von Aldol bei der Einwirkung von Kalkwasser auf Isobutyraldehyd war also erwiesen. Der hohe Siedepunkt, 123 bis 125° sub 15 *mm*, macht es sehr wahrscheinlich, daß dem als Hauptprodukt entstandenen Isobutyraldol kleine Mengen von Ester (monoisobuttersaures Oktoglykol) beigemischt waren, welche erfahrungsmäßig den Siedepunkt stark hinaufrücken, während sie die Analyse nicht beeinflussen.

Die wässrige Schicht des Reaktionsgemisches, die vom Öl getrennt worden war, zeigte alkalische Reaktion; um das Calciumhydroxyd zu entfernen, wurde sie mit CO_2 gesättigt; nachdem vom ausgefallten kohlensauren Kalk abfiltriert worden war, wurde die Flüssigkeit eingedampft, um etwa entstandenes organisches Kalksalz zu gewinnen; bei diesem Verfahren verblieb ein krystallinischer Rückstand von ungefähr 0·01 g, der beim Übersäuern mit H_2SO_4 Isobuttersäuregeruch von sich gab.

Der geringen Menge des entstandenen Kalksalzes nach war das Auftreten von Isobuttersäure als Nebenreaktion aufzufassen.

II. Einwirkung von Kalkmilch.

50 g durch Polymerisation gereinigter, frisch dargestellter Isobutyraldehyd wurden in einer Flasche mit ungefähr dem doppelten Volum gut aufgeschlemmter Kalkmilch versetzt und hierauf kräftig geschüttelt, wobei starke Erwärmung eintrat, die ungefähr eine Viertelstunde anhielt. Das Reaktionsgemisch wurde nun 48 Stunden unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen.

Nach Ablauf dieser Zeit war der Aldehydgeruch geschwunden, an seine Stelle war ein milder alkoholischer getreten.

Die dickliche ölige Schicht und die über dem sedimentierten Calciumhydroxyd befindliche wässrige Schicht wurden abgehoben und voneinander durch Ausäthern getrennt; der rückständige Kalkbrei wurde, da er sich mit Äther emulgierte, an der Pumpe abgesaugt und hierauf mit Äther und Wasser gewaschen, um etwa in ihm zurückgehaltene Produkte zu gewinnen. Ätherische und wässrige Lösung wurden der besonderen Bearbeitung zugeführt.

A. Die ätherische Lösung.

Nachdem die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet worden war, wurde der Äther im Vakuum abdestilliert; als Rückstand verblieb ein klares, farbloses Öl von aldolartigem Geruch.

Durch wiederholtes Destillieren im Vakuum gelang es, aus demselben vier Fraktionen zu isolieren.

Unter einem Druck von 10 *mm* ging über:

Fraktion	Bei der Temperatur	im Betrage von
1	111 bis 112°	zirka 8 g
2	116·5 » 117·5°	» 20 g
3	117·5 » 125°	» 4 g
4	125 » 135°	» 7 g

Die einzelnen Fraktionen waren klare, farblose Öle von angenehmem Geruch; Fraktion 1 und 2, die den Hauptbestandteil des Destillats bildeten, wurden näher untersucht.

Der Elementaranalyse unterworfen ergab:

Fraktion 1 66·46% C und 11·08% H.

Fraktion 2 66·65% C und 11·14% H.

Die gefundenen Zahlen wiesen auf Isobutyraldol hin (berechnet für $C_8H_{16}O_2$ 66·59% C und 11·20% H); in der Tat bildete auch, wie ich mich bald überzeigte, dasselbe einen wesentlichen Bestandteil des Kondensationsproduktes, doch zeigte die nicht unbedeutende Differenz der Siedepunkte, daß hier kein einheitlicher Körper vorliege.

Um vorhandenes Isobutyraldol zu entfernen, wurden die vier Fraktionen wieder vereinigt und unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei Zersetzung eintrat, indem das Aldol in Aldehyd zerfiel, von dem ungefähr 20 g zurückgewonnen wurden; ein Teil des Produktes ging unzersetzt über. Derselbe wurde für sich wiederholt destilliert, um ihn von Aldol völlig zu reinigen und so in zwei Fraktionen geteilt, von denen

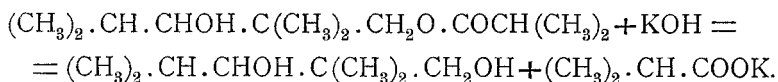
	bei der Temperatur	im Betrage von
die erste a)	220 bis 230°	zirka 5 g,
die zweite b)	248 bis 250°	zirka 15 g übergang.

Fraktion b, welche den größeren Teil des unter gewöhnlichem Drucke erhaltenen Destillats bildete, stellte sich als klares, farbloses Öl von angenehmem Geruch und kratzendem Geschmack dar.

Der Elementaranalyse unterworfen ergab es:

66·40% C und 11·37% H.

Den gefundenen Zahlen, dem Siedepunkte und den übrigen Eigenschaften nach sprach ich den Körper als den von L. Kohn gefundenen Isobuttersäureoktoglykolester $C_{12}H_{24}O_3$, das trimolekulare Kondensationsprodukt des Isobutyraldehyds an. Lag dieser Körper wirklich vor, so mußte er durch alkoholisches Kali zu Oktoglykol und Isobuttersäure verseift werden:



Zu diesem Ende wurden 5 g des Öls mit überschüssigem alkoholischen Kali am Rückflußkühler 2 Stunden lang erwärmt; die erkaltete Lösung wurde mit CO_2 übersättigt und hierauf mit Wasser versetzt, wobei das ausgeschiedene K_2CO_3 in Lösung ging; auf der Flüssigkeit schwamm nun eine Ölschicht, welche von der wässerigen durch Ausäthern getrennt wurde.

Die ätherische Lösung wurde über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ungefähr 1·5 g krystallinischen Rückstand, der nach der Form der Krystalle und deren Schmelzpunkt (51°) als Oktoglykol charakterisiert werden konnte.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft, hierauf mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert; nachdem diese ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert und es verblieb als Rückstand zirka 2·5 g Säure von charakteristischem Isobuttersäuregeruch.

Das Kalksalz der Säure wurde dargestellt:

0·2879 g des sorgfältig ausgepreßten Salzes, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren 0·0672 g Krystallwasser und hinterließen geglüht 0·0572 g CaO.

Gefunden

23·34% Krystallwasser und 25·91% CaO auf das wasserfreie Salz berechnet.

Berechnet

für $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ für $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$
23·69% Krystallwasser und 26·11% CaO

Der Körper war also bei der Verseifung in Oktoglykol und Isobuttersäure zerfallen, wodurch seine Identität erwiesen war.

Fraktion *a* war nach einigen Tagen in glänzenden, schuppenförmigen Krystallen erstarrt, die den für Oktoglykol charakteristischen Schmelzpunkt — 51° — zeigten.

B. Die wässrige Lösung.

Der wässrige Teil des Reaktionsgemisches, der in oben beschriebener Weise erhalten worden war, zeigte alkalische Reaktion und hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen bedeutenden Rückstand an Kalksalz; derselbe wurde einer etwa entstandenen Oxysäure wegen mit Phosphorsäure aufgenommen, wobei aller Kalk in Lösung ging, hierauf wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet; nachdem der Äther abdestilliert worden war, verblieben als Rückstand zirka 10 g einer Säure von prägnantem Isobuttersäuregeruch, die destilliert bei einer Temperatur von 149 bis 151° überging. Zur Identifizierung wurde das Silbersalz dargestellt, und zwar durch fraktionierte Krystallisation:

0·1075 g Salz der ersten Fraktion hinterließen	
geglüht 0·0595 g metallisches Silber, ent-	
sprechend	55·34% Ag,
0·2365 g Salz der dritten Fraktion hinterließen	
geglüht 0·131 g metallisches Silber, ent-	
sprechend	55·39% Ag.
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$	55·28% Ag.

Die an den Kalk getretene Säure war daher Isobuttersäure.

Die Untersuchung hat das Resultat ergeben, daß bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Isobutyraldehyd Aldol und Isobuttersäureoktoglykolester sich bilden, ebenso auch Oktoglykol und Isobuttersäure; die beiden letzteren dürften durch teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte Verseifung des Esters entstanden sein.

III. Einwirkung von Kalkmilch bei erhöhter Temperatur.

Eine im hiesigen Laboratorium vor Jahresfrist von A. Lederer ausgeführte Untersuchung hatte ergeben, daß beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Barytwasser im Rohre bei 150° äquivalente Mengen Isobuttersäure und Isobutylalkohol entstehen; es war also zu erwarten, daß Calciumhydroxyd unter denselben Reaktionsbedingungen in demselben Sinne auf Isobutyraldehyd einwirken werde.

Zur Lösung dieser Frage wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Drei Einschmelzrohre wurden mit je 10 g frisch dargestelltem Isobutyraldehyd und dem doppelten Volum Kalkmilch beschickt und hierauf 12 Stunden auf 150° im Ofen erhitzt.

Nach Ablauf dieser Zeit war ein großer Teil des Kalkes geschwunden und auf der wässerigen Schicht schwamm ein leicht gelb gefärbtes Öl; nach dem Öffnen der Rohre war deutlich Geruch nach Isobutylalkohol wahrnehmbar.

Der Inhalt der Rohre wurde vereinigt, und die Trennung des Öls vom wässerigen Teile durch Ausäthern bewerkstelligt.

Nachdem die ätherische Lösung gewaschen und über frisch geglühter Pottasche getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert; als Rückstand hinterblieb ein gelblich gefärbtes Öl mit charakteristischem Alkoholgeruch; dasselbe wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert und dadurch in zwei Fraktionen zerlegt.

Fraktion *a* ging über um 110° im Betrage von zirka 4 bis 5 g.
 » *b* » » » 220° » » » » 8 » 10 g.

Für Fraktion *a* wurde der Siedepunkt bei 106 bis 108°, für Fraktion *b* bei 220 bis 222° gefunden.

Von Fraktion *a*, welche schon nach Geruch und Siedepunkt als Isobutylalkohol angesprochen werden konnte, wurde zur Identifizierung der Essigester dargestellt.

Die Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volum Eisessig und einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 eine halbe Stunde

am Rückflußkühler erwärmt und nach dem Erkalten mit einer konzentrierten Lösung von K_2CO_3 neutralisiert, wobei der entstandene Ester sich über der wässrigen Schicht ansammelte, von der er durch Ausäthern getrennt wurde. Nachdem die ätherische Lösung über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert; es hinterblieb eine Flüssigkeit, die nach ihrem angenehmen Geruche und dem Siedepunkte — 114° — als Essigsäureisobutylester erkannt wurde.

Fraktion *b*, welche bald nach dem Destillieren in schuppenförmigen Krystallen, die den Schmelzpunkt 51° zeigten, erstarrt war, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0·256 g der Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6175 g CO_2 und 0·2855 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet (für Oktoglykol $C_8H_{18}O_2$)
C	65·89	65·67
H	12·39	12·43

Hiemit war der neutrale Teil des Reaktionsproduktes bestimmt.

Der wässrige Teil wurde mit CO_2 gesättigt, wodurch das in Lösung befindliche Calciumhydroxyd als Carbonat ausgefällt wurde, und nach dem Filtrieren am Wasserbade eingedampft, wobei ein bedeutender Rückstand an Kalksalz hinterblieb; derselbe wurde unmittelbar der Analyse unterworfen.

0·2945 g des sorgfältig ausgepreßten Salzes, bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren 0·0735 g Krystallwasser und hinterließen geglüht 0·05725 g CaO .

Gefunden

24·95% Krystallwasser und 25·90% CaO , auf wasserfreies Salz berechnet.

Berechnet	
für $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5 H_2O$	für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
23·69%	26·11% CaO

Die an den Kalk getretene Säure war demnach reine Isobuttersäure. Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß bei Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Isobutyraldehyd im Rohre bei 150° Oktoglykol und Isobuttersäure entsteht, ebenso auch Isobutylalkohol, jedoch nur in geringerer Menge; Glykol und Säure dürften durch Verseifung des primär gebildeten Oktoglykolisobuttersäureesters entstanden sein.

Eine Wiederholung dieses Versuches, wobei eine viel verdünntere Kalkmilch angewendet und durch 12 Stunden auf 180° erhitzt wurde, ergab ganz dieselben Resultate.

Am Ende dieser Zeilen erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich Herrn Hofrat Lieben sowie Herrn Dr. Pomeranz für freundliche Unterstützung bei dieser Untersuchung vielen Dank sage.
