

Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd

von

Mag. Pharm. Felix M. A. Kirchbaum.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Dezember 1903.)

Durch Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd erhielt Brauchbar¹ ein Produkt, welches sich bei Destillation unter Atmosphärendruck wieder in Isobutyraldehyd verwandelt und sich als das dem Isobutyraldehyd entsprechende Aldol erwies, das — nach den Angaben Brauchbar's — bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluß zu fettigen, den Schmelzpunkt von 90 bis 92° aufweisenden Krystallen erstarrte und sich auch im Vakuum nur schwer unzersetzt destillieren läßt.

Auch Urech² hatte schon vorher nach derselben Methode dieses leicht zersetzliche Polymere des Isobutyraldehydes erhalten und ihm die Formel $n(C_4H_8O)$ gegeben.

Beide Forscher haben diesen Körper als Produkt einer, wenn man von der minimalen, von Brauchbar beobachteten Wärmetönung absieht, bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion erhalten.

Es schien nun eine nicht uninteressante Aufgabe, die Einwirkung der Pottasche auf den Isobutyraldehyd sich bei höherer Temperatur vollziehen zu lassen und die dabei eventuell

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 643.

² Berliner Berichte, XI, 1744.

entstehenden Produkte zu untersuchen. So unternahm ich es denn auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben, mich mit dem Studium dieser Reaktion zu beschäftigen und sollen die Resultate desselben in folgendem mitgeteilt sein.

Zur Verwendung gelangte ein nach bekanntem Verfahren dargestellter, durch Polymerisation gereinigter Aldehyd, auf welchen Pottasche sowohl in 50prozentiger Lösung, als auch in fester Form bei verschiedenen, höher als die gewöhnliche liegenden Temperaturen einwirkten. Außerdem erheischte es im Verlaufe der Arbeit die Notwendigkeit, die Reaktion sich auch bei Zimmertemperatur vollziehen zu lassen, also den Versuch Brauchbar's¹ zu wiederholen.

Nachstehend der Verlauf und die Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Erster Versuch.

10 cm^3 (8·2 g) Isobutyraldehyd wurden mit 5 cm^3 einer 50prozentigen Pottaschelösung während 40 Stunden auf 125 bis 130° in geschlossenem Rohre erhitzt. Beim Öffnen des Rohres, an dessen Wandungen sich etwas Pottasche als weiße, körnige, krystallinische Masse angelagert hatte, war kein Druck zu bemerken. Ebenso konnte kein Geruch von Isobutyraldehyd konstatiert werden. Hingegen war Volumverminderung eingetreten.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherschichte (A) von der wässerigen Schichte (B) getrennt, mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers präsentierte sich das auf solche Weise erhaltene Produkt als farbloses, klares, stark lichtbrechendes, neutral reagierendes, nicht allzu leicht bewegliches, angenehm nach Honig riechendes und würzig bitter schmeckendes Öl, welches im Gewichte von 6·2 g vorhanden war und welches in der Kälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bei der Destillation im Vakuum, welche mit der größten Sorgfalt vorgenommen wurde, gab besagtes Öl bei 17 *mm* Druck folgende Fraktionen:

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 643.

Fraktion	80 bis 100°	0·3 g	<i>a</i>
»	100 » 130°	0·6 g	<i>b</i>
»	130 » 138°	3·4 g	<i>c</i>
«	138 » 142°	0·4 g	<i>d</i>
Rückstand über	142°	1·5 g	war gelb gefärbt und zersetzte sich bei weiterem Erhitzen.

Die Fraktion 130 bis 138°, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes enthielt, wurde nun einer wiederholten Destillation im Vakuum unterzogen, um den darin enthaltenen Körper möglichst rein zu erhalten, was denn auch vollkommen gelang. Es wurde schließlich ein bei 136°, 17 *mm* konstant übergehendes Produkt erhalten, welches zur Elementaranalyse verwendet wurde.

0·1985 g Substanz gaben beim Verbrennen 0·4858 g Kohlen-
säure und 0·195 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	66·75	66·59
H	11·01	11·21

Da der Körper auch bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierte und hiebei einen Siedepunkt von 249 bis 251° zeigte, so war es kaum zweifelhaft, daß derselbe mit dem zum erstenmal von Fosseck¹ durch Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd im Rohre gefundenen, später von Urbain² bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf einen Überschuß des Isobutyraldehyds erhaltenen und schließlich von L. Kohn und Brauchbar³ durch Erhitzen gleicher Volumina einer gesättigten Natriumacetatlösung und Isobutyraldehyd im Rohre auf 180° während 100 Stunden dargestellten Kondensationsprodukt identisch sei. Leopold Kohn und Brauchbar erkannten es als Octoglykolisobuttersäureester, ein trimolekulares Kondensationsprodukt des Isobutyraldehyds, entstanden

¹ Monatshefte für Chemie, II, 614 (1881).

² Bull. soc. chim. (3), 13, 1048 (1895).

³ Monatshefte für Chemie, XIX, 16 (1898).

aus einem Molekül des sich zunächst intermediär bildenden Aldols¹ und einem Molekül Isobutyraldehyd.

Wenn der oben erhaltene Körper mit dem Ester identisch war, so mußte er sich beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Wärme in seine Komponenten Octoglykol² und Isobuttersäure spalten. Es erschien daher zweckmäßig,

das Verhalten des Kondensationsproduktes gegen
alkoholisches Kali

eingehend zu prüfen. Zu diesem Ende wurden 1·5 g der Substanz mit einem Überschusse von zehnpromutigem alkoholischem Kali 2 Stunden im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das überschüssige Ätzkali durch Sättigen mit Kohlensäure in das Carbonat übergeführt ward, wurde der Alkohol abdestilliert. Hierauf wurde das gelb gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbe ölige Schichte abschied, welche nun in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers ein gelblich gefärbtes Öl, welches — offenbar wegen der verunreinigenden Beimengungen — weder durch Abkühlen noch durch Impfen mit einem Octoglykolkristalle und längerem Stehen im Vakuum zum Erstarren gebracht werden konnte. Um dasselbe zu reinigen, wurde es der Destillation bei Atmosphärendruck unterzogen. Nachdem ein kleiner Vorlauf übergegangen war, destillierte der Körper konstant bei 222° und krystallisierte nach dem Erkalten aus. Im Kolben hinterblieben als Rückstand die dunkelgelbbraun gefärbten, schmierigfetten, die Krystallisation hindernden Verunreinigungen.

0·2102 g der Krystalle gaben beim Verbrennen 0·506 g Kohlensäure und 0·233 g Wasser.

¹ Monatshefte für Chemie, XVI, 637 (1896).

² Da für das 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-3-Diol aus Isobutyraldehyd (Fossek's Diisopropylglykol) die der Kürze halber bequemere Benennung: »Octoglykol« in der einschlägigen Literatur geläufig geworden ist, soll auch im Verlaufe dieser Mitteilung überall dort, wo von besagter Verbindung die Rede sein wird, an erwähnter Bezeichnung festgehalten werden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C	65·65	65·67
H	12·42	12·43

Da der Körper den Schmelzpunkt von 51° zeigt, so steht seine Identität mit dem als Produkt dieser Reaktion erwarteten Octoglykol $C_8H_{18}O_2$ unzweifelhaft fest.

Die vom Äther abgelassene wässrige Schichte wurde am Wasserbade eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert und die dadurch abgeschiedene Schichte in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein sauer reagierender, nach Isobuttersäure riechender Rückstand. Trotz der geringen Menge konnten durch Destillation zirka 0·45 g dieses bei 152° übergehenden Körpers rein erhalten werden. Durch Absättigen mit kohlensaurem Calcium wurde aus demselben ein Kalksalz dargestellt, welches zur Untersuchung, deren Resultat nachstehend angeführt ist, verwendet wurde.

- I. 0·3015 g zwischen Filterpapier abgepreßten Kalksalzes verloren im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz 0·0895 g Wasser.
- II. 0·212 g im Toluolbade getrocknetes Salz hinterließ geglüht 0·0556 g Calciumoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca (+ 5H_2O)$
Krystallwasser (I)	29·68	29·61
Calcium (II)	18·73	$(C_4H_7O_2)_2Ca$ 18·68

Durch diese Analyse ist die entstandene Säure als reine Isobuttersäure und der bei der Einwirkung von Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd unter den eingangs erwähnten Bedingungen der Hauptmenge nach entstehende Körper als Octoglykolmonoisobuttersäureester erkannt. Die bei dieser Einwirkung noch erhaltenen kleinen Fraktionen, deren Siedepunkte

niederer oder höher liegen als der des Esters, entzogen sich der geringen Ausbeute wegen einer eingehenderen Untersuchung.

Die Pottascheschichte (*B*) wurde mit Schwefelsäure angesäuert und dann ausgeäthert. Der Äther hinterließ einen Tropfen einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Der geringen Menge wegen konnte diese Säure nicht untersucht werden. Dieselbe kann jedoch keinesfalls als bei der Hauptreaktion entstanden gedacht werden.

Aus $10 \text{ cm}^3 = 8.2 \text{ g}$ Isobutyraldehyd entstanden demnach bei dem eben beschriebenen Versuche 6.2 g rohen Reaktionsproduktes. Dasselbe enthielt zirka 3.4 g Ester, was einer Ausbeute von 41.4% mit Bezug auf die angewandte Aldehydmenge entspricht. Auch wurden, wie aus den Angaben auf p. 251 ersichtlich, kleine Mengen von niederer und höher siedenden Produkten zugleich gewonnen.¹

Zweiter Versuch.

Ein zweiter Kondensationsversuch wurde bei niedrigerer Temperatur (100°), jedoch mit größeren Quantitäten der zur Verwendung gelangenden Körper bewerkstelligt. Ursprünglich wirkten auf $500 \text{ cm}^3 = 410 \text{ g}$ Aldehyd 250 cm^3 einer 50prozentigen Pottaschelösung ein. Da jedoch im Laufe der 60stündigen Einwirkungsdauer nicht unbeträchtliche Verluste durch Zerspringen einiger zugeschmolzener Röhren stattfanden, wurden nur 225 g des Kondensationsproduktes gewonnen.² Dasselbe unterschied sich in seinem Aussehen und seinen sonstigen äußerlich unmittelbar wahrnehmbaren Eigenschaften von dem beim ersten Versuche gewonnenen Produkte nur dadurch, daß es eine hell hellgrünlich nuancierte Farbentönung aufwies, welche beim Produkte des ersten Versuches der geringen Quantität wegen nicht beobachtet werden konnte.

Das Reaktionsprodukt enthielt 150 g Octoglykolisobuttersäureesters und ungefähr 10 g des eingangs erwähnten Aldols,

¹ Siehe auch Tabelle auf p. 264.

² Zuzufolge dieses Umstandes fehlen auch in der Tabelle auf p. 264 in den Rubriken 3 bis 5 und 7 bis 12 die diesbezüglichen Angaben.

dessen Erkennung wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bei der Destillation unter Atmosphärendruck nicht allzu große Schwierigkeiten bereitet. Dasselbe war in bei 90 bis 100° und 100 bis 127° (17 *mm*) übergehenden Fraktionen des Reaktionsproduktes enthalten.

Außer diesen beiden Körpern wurden bei der Vakuumdestillation des bei dieser Reaktion erhaltenen Produktes noch folgende Fraktionen erhalten:

60 bis	80°	17 <i>mm</i>	4 g	α)
80 »	90°	16 <i>mm</i>	3 g	β)
144 »	148°	18 <i>mm</i>	7·3 g	γ)
148 »	154°	18 <i>mm</i>	6·5 g	δ)

Die in denselben enthaltenen Körper¹ konnten derzeit nicht rein erhalten werden.

Ein über 155° (18 *mm*) in beträchtlicherer Quantität (44 g) hinterbliebener, grünlichgelber Rückstand von kanadabalsamartiger Konsistenz ging leider verloren.

Die bei diesem Versuche erhaltene, der Schichte *B* des ersten Versuches entsprechende Pottascheschichte wurde mit Schwefelsäure angesäuert, einige Zeit erwärmt und nachher mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben zirka 30 *cm*³ eines sauer reagierenden Gemisches, welches destilliert wurde, und hiebei zirka 20 *cm*³ Isobutyraldehyd (Siedepunkt 63 bis 65°), zirka 8 *cm*³ Isobuttersäure (Siedepunkt 148 bis 152°) und eine geringe Quantität eines über 120° siedenden, durchdringend kampferartig riechenden Körpers lieferte. Der letztere ist wohl das Oxyd C₈H₁₆O, das durch Einwirkung von Schwefelsäure aus Octoglykol oder dessen Ester entsteht.

¹ Für die niedrig siedenden Fraktionen wurde gefunden in 100 Teilen:

$$C \begin{cases} \alpha \dots 61 \cdot 59 \\ \beta \dots 61 \cdot 85 \end{cases} \quad H \begin{cases} \alpha \dots 10 \cdot 32 \\ \beta \dots 10 \cdot 39; \end{cases}$$

für die hoch siedenden Fraktionen wurde gefunden in 100 Teilen:

$$C \begin{cases} \gamma \dots 69 \cdot 00 \\ \delta \dots \begin{cases} 69 \cdot 14 \\ 69 \cdot 31 \end{cases} \end{cases} \quad H \begin{cases} \gamma \dots 10 \cdot 99 \\ \delta \dots \begin{cases} 11 \cdot 05 \\ 10 \cdot 96. \end{cases} \end{cases}$$

Um zu ermitteln, ob auch bei noch milderen Kondensationsbedingungen Esterbildung erfolgt, wurden noch folgende Versuche ins Werk gesetzt.

Dritter Versuch.

In einer wohlverschlossenen Champagnerflasche wurden 86 cm^3 (70 g) Isobutyraldehyd mit 43 cm^3 50prozentiger Pottaschelösung 55 Stunden auf 60° erhitzt und von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Es wurden 45 g des Kondensationsproduktes gewonnen. 17 g Isobutyraldehyd blieben unverändert.

Ersteres enthielt 30 g Octoglykolisobuttersäureester und ungefähr 11 g Aldol, was einer Ausbeute von 43, beziehungsweise 15.7% mit Bezug auf das Ausgangsmaterial gleichkommt.¹

Bei der Vakuumdestillation des bei diesem Versuche erhaltenen Produktes wurden, ähnlich wie in den vorhergehenden Versuchen, 4 g einer zwischen 70 und 114° (17 mm) übergehenden Fraktion erhalten, die wohl teilweise auch aus Aldol bestand.

Bei diesem Versuche wurde kein ober 150° (Vakuum) zurückbleibender Rückstand erhalten.

Ein

vierter Versuch,

welcher in ähnlicher Weise wie der Versuch III, jedoch bei 40° (75 Stunden) ausgeführt wurde, lieferte folgendes Resultat:

25 cm^3 50prozentiger Pottasche wirkten auf $50 \text{ cm}^3 = 41 \text{ g}$ Aldehyd ein.

Es resultierten 26 g des Reaktionsproduktes.

10 g Aldehyd blieben unverändert.

Das Produkt enthielt 15.5 g Octoglykolisobuttersäureester und ungefähr 10 g Aldol.

Diese Zahlen entsprechen einer Ausbeute von 38 Gewichtsprozent für den Ester und einer solchen von 24 Gewichtsprozent für das Aldol.¹

¹ Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Alles übrige, bei Versuch III außerdem noch Erwähnte gilt auch hier.

Ein

fünfter Versuch

mit fester Pottasche wurde folgendermaßen ausgeführt: 60 g = 73·2 cm³ Isobutyraldehyd wurde mit 80 g fester, durch vorheriges Erhitzen entwässerter Pottasche in einer luftdicht verschlossenen Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel während 60 Stunden auf zirka 65° erwärmt.

Nach Ablauf dieser Zeit war die Reaktion vollständig beendet, was sowohl an der Verdickung der Flüssigkeit als auch an dem fast vollständigen Verschwinden des Aldehydgeruches erkennbar war.

Um das Kondensationsprodukt von der Pottasche leichter trennen zu können, wurde dem Reaktionsgemische Wasser zugesetzt, in welchem sich die Pottasche nun löste. Nachdem nun die Trennung ebenso wie bei den übrigen Versuchen bewerkstelligt wurde und der unverändert gebliebene Aldehyd¹ abdestilliert wurde, resultierten 52 g des bekannten farblosen Öls.

Bei der nun ausgeführten Vakuumdestillation ging dasselbe bei 10 mm Druck bis zum letzten Tropfen über, wobei das Thermometer die Temperatur von 118° zeigte.

Bei der Elementaranalyse gaben 0·198 g Substanz 0·4834 g Kohlensäure und 0·1956 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ O
C	66·58	66·59
H	11·07	11·20

Der Körper blieb nach dreistündigem Erhitzen im Wood'schen Metallbade (Temperatur 265°) unter Rückfluß unzersetzt und destillierte unter Atmosphärendruck bei 250°.

Beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Wärme spaltete es sich in Octoglykol und Isobuttersäure und ist

¹ Beiläufig 6·5 g.

somit als Octoglykolisobuttersäureester erkannt. Für denselben wurden bei sehr niederen Drucken nachstehende Siedepunkte beobachtet, welchen Angaben die von Brauchbar und Leopold Kohn in luftverdünntem Raume, jedoch bei etwas höheren Drucken beobachtete Siedepunkte folgen mögen.¹

118°	unter einem Druck von	10	<i>mm</i>	
121°	»	»	»	11 <i>mm</i>
123°	»	»	»	12 <i>mm</i>
125°	»	»	»	13 <i>mm</i>
127°	»	»	»	14 <i>mm</i>
131°	»	»	»	15 <i>mm</i>
134°	»	»	»	16 <i>mm</i>
136°	»	»	»	17 <i>mm</i>
138°	»	»	»	18 <i>mm</i>

} von Brauchbar und
Leopold Kohn beob-
achtete Siedepunkte.

Bei diesem Versuche waren demnach aus 60 g Isobutyraldehyd 52 g reiner Octoglykolisobuttersäureester entstanden, was einer Ausbeute von 86·6 Gewichtsprozent des Ausgangsmaterials entspricht.²

Da, wie im kleineren Maßstabe ausgeführte Versuche zeigten, bei noch höherer Temperatur (75 bis 80°) die höher siedenden Verunreinigungen in nicht unbeträchtlichen Mengen entstehen, bei nicht so hoher Temperatur aber (45 bis 55°) bei der gleichen Einwirkungsdauer verhältnismäßig weniger Kondensationsprodukt resultiert, erweist sich das bei diesem Versuche zur Anwendung gelangte Verfahren als das für die Gewinnung je größerer Mengen des Octoglykolisobuttersäureesters die meisten Vorteile bietende.

Der vierte Versuch zeigte, daß bei der relativ niederen Temperatur von 40° die Menge des entstehenden Octoglykolisobuttersäureesters größer ist als die Mengen des mitestehenden Aldols und der übrigen Körper.

Bei den im Laufe sämtlicher Versuche ausgeführten Vakuumdestillationen zeigte es sich, daß das Aldol ausnahmslos mitdestillierte und selbst in den bis 136° (17 *mm*) gehenden

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 32 (1898).

² Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Fraktionen vorhanden war und der Ester erst durch Destillation unter Atmosphärendruck von anhaftendem Aldol, welches hierbei dissoziiert, befreit werden mußte. Bei keinem der ins Werk gesetzten Versuche konnten aus den entstandenen Kondensationsproduktgemischen durch später zu erwähnende Operationen Krystallabscheidungen erzielt werden. Infolgedessen schienen Zweifel an der Richtigkeit der eingangs erwähnten, die Krystallisationsfähigkeit des Isobutyraldols betreffenden Angaben Brauchbar's keinesfalls der Berechtigung zu entbehren.

In der Tat zeigten mehrere Versuche, daß das Aldol die ihm zugeschriebenen physikalischen Eigenschaften nur zum Teile besitzt und daß es bei der Einwirkung von Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd bei Zimmertemperatur weder ganz rein noch als alleiniges Produkt erhalten wird, vielmehr, je nach der Dauer der Einwirkung, mit größeren oder geringeren, keinesfalls aber unbeträchtlichen Mengen von Octoglykolisobutyrat und mit minimalen Quantitäten der niedrig siedenden Produkte¹ verunreinigt ist. Es mögen nachfolgend die experimentellen Prüfungen, welchen das Aldol unterzogen wurde, aufgezählt sein.

Es standen 21 g eines genau nach der Vorschrift Brauchbar's dargestellten, durch 24tägige Einwirkung erhaltenen Kondensationsproduktes zur Verfügung. Das Aussehen der Flüssigkeit, ihr Geruch und Geschmack stimmten mit den entsprechenden Eigenschaften des von Brauchbar beschriebenen Körpers vollkommen überein. Das Produkt war zwar dickflüssig, unterschied sich in seiner Dichte jedoch nicht merklich von dem beim ersten Versuche erhaltenen Öle.²

Selbst nach monatelangem Stehen unter Luftabschluß zeigte das Produkt nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren. Auch konnten weder im Vakuum noch durch starkes Abkühlen Krystalle abgeschieden werden. Beim Stehen in Kohlensäureatmosphäre blieb die Flüssigkeit ebenfalls unverändert.

¹ 60 bis 80° (17 mm).

² Aldol ist dickflüssiger als der Ester.

Wie die weitere Untersuchung zeigte, waren in den 21 g des zur Verfügung gewesenen Kondensationsproduktes, 2 g einer niedrig siedenden (70 bis 100° [11 mm]) und 8 g einer bei 245 bis 251° (760 mm) übergehenden Fraktion enthalten. Die übrigen 11 g des Produktes waren Aldol. Die zwischen 70 bis 100° (11 mm) übergehende Fraktion dürfte die beim zweiten Versuche erwähnten, nicht untersuchten, niedrig siedenden Körper enthalten. Die Fraktion 244 bis 251° (760 mm) wurde 10 Stunden auf einem Bade aus Wood'schem Metall unter Rückflußkühlung auf 265° (Temperatur des Bades), ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, erhitzt und lieferte schließlich 5·1 g des Octoglykolisobuttersäureesters.

Es waren somit in dem nach der Vorschrift Brauchbar's gewonnenen Kondensationsprodukte 5·1 g = 24 Gewichtsprozent Esters und 11 g = 52% des Aldols enthalten, wobei noch zu bemerken ist, daß bei den verschiedenen Operationen zirka 3 g der Fraktion 245 bis 251° verloren wurden. Daraufhin wurde noch ein

Kondensationsversuch bei Zimmertemperatur (VI)

ausgeführt.

Auf 174 cm³ = 143 g Isobutyraldehyd wirkte ein gleiches Volum gesättigter Pottaschelösung ein.

Schon nach dem zehnten Tage war die obere Schichte bedeutend verdickt. Im weiteren Verlaufe der Reaktion nahm dieselbe jedoch an Dichte merkbar ab. Am siebzehnten Tage wurde die Reaktion unterbrochen, das Reaktionsprodukt gewaschen und getrocknet und der unverändert gebliebene Aldehyd (zirka 50 g) abdestilliert.

In der Gesamtmenge des Produktes (90 g) waren 18 g des Esters enthalten, was einer Ausbeute von 20% des Kondensationsproduktes oder von 12% mit Bezug auf das Ausgangsmaterial gleichkommt.¹

Der übrige Teil bestand fast durchgehends aus Aldol, jedoch schien eine bei 72 bis 100° (11 mm) übergehende

¹ Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Fraktion (zirka 10 g) die schon mehrfach erwähnten niedrig siedenden Körper zu enthalten. Die Gewichtsmenge (zirka 60 g) des bei diesem Versuche gewonnenen Aldols entspricht einer Ausbeute von 41·9% mit Bezug auf das Ausgangsmaterial.¹

Mit dem Aldol wurden Destillationsversuche im Vakuum ausgeführt und folgende Siedepunkte erhalten:

108 bis 110°	unter 10 <i>mm</i>	Druck
111 » 113°	» 11 <i>mm</i>	»
122 » 124°	» 15 <i>mm</i>	»

Eine noch genauere Bestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da wegen der naheliegenden Siedepunkte das Aldol von dem stets mitgehenden Ester durch Vakuumdestillation nicht getrennt werden kann.

Bei schlechterem Vakuum 16 bis 19 *mm* Druck zersetzt sich das Aldol schon teilweise unter Auftreten von Aldehydgeruch. Immerhin bleibt ein großer Teil des Aldols auch bei diesen Drucken unzersetzt und zersetzt sich erst nach sehr oft wiederholter Destillation vollständig. Dieser Umstand erklärt auch das Vorhandensein des Aldols in den entsprechenden Fraktionen der bei den früheren Versuchen gewonnenen Produkte. Mit dem Aldol ausgeführte Krystallisationsversuche lieferten keinerlei Resultate.

Durch den soeben beschriebenen Versuch erscheint es auf überzeugende Weise dargetan, daß durch die Einwirkung gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd auch bei gewöhnlicher Temperatur neben dem Aldol gleichzeitig der Ester in nicht unbeträchtlichen Mengen gebildet wird.

Daß umsomehr Ester erhalten wird, je länger die Einwirkung der Pottasche dauert, erhellt daraus, daß in einem durch 24tägige Einwirkung erhaltenen Reaktionsprodukte eine größere Gewichtsmenge (24%) Esters gefunden wurde als in einem Produkte, welches durch 16tägige Einwirkungsdauer erhalten wurde (20%), weiters daraus, daß die obere Schichte, nachdem sie sich zuerst verdickt, im Verlaufe der Reaktion

¹ Siehe auch Tabelle auf p. 264.

zwar um ein geringes, dafür aber stetig an Beweglichkeit zunimmt.¹

Fernerhin ist es erwiesen, daß das Aldol keine Krystallisationsfähigkeit besitzt und daß es bei einiger Sorgfalt und bei entsprechendem Vakuum unzersetzt destillabel ist.

Daß übrigens der Körper die ihm zugeschriebene Aldolkonstitution besitzt, erscheint durch das seither des öfteren überprüfte chemische Verhalten dieses Produktes und seiner Derivate erwiesen.

Anschließend an diesen Versuch wurde noch ein

Kondensationsversuch mit fester Pottasche bei gewöhnlicher Temperatur (VII)

ausgeführt.

80 g entwässerter Pottasche wirkten auf 60 g (zirka 73 cm³) Aldehyd 28 Tage ein.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Reaktionsgemenge, um ein Erwärmen durch Wasserzusatz zu vermeiden, in einem Verdrängungsapparate (Perkolator) mit Äther extrahiert und auf diese Weise das entstandene Kondensationsprodukt von der Pottasche getrennt.

Es resultierten 48 g trockenen Kondensationsproduktes. Zirka 10 g Aldehyd blieben unverändert. Ersteres bestand aus 39 g Ester und 9 g Aldol. Die Ausbeute an Ester beträgt 65% und die des Aldols 15% des Ausgangsmaterials² oder 81·25% Ester und 18·75% Aldol, bezogen auf das Kondensationsprodukt.

Die soeben beschriebenen Versuche zeigten, daß durch Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd erst das Aldol, dann der trimolekulare Ester entsteht und daß mit der Zunahme der Temperatur, beziehungsweise der Einwirkungsdauer auch die entstehende Menge des höhermolekularen Kondensationsproduktes zunimmt. Die beste Ausbeute an Ester wurde durch

¹ Ester ist dünnflüssiger als Aldol.

² Siehe auch Tabelle auf p. 264.

Einwirkung von fester Pottasche auf Isobutyraldehyd während 60 Stunden bei 65° erzielt, dagegen dürfte die beste Ausbeute an Aldol durch zehn- bis zwölftägige Einwirkung gesättigter Pottaschelösung auf ein gleiches Volumen Aldehyd bei Zimmertemperatur zu erzielen sein. Zur Gewinnung je größerer Mengen Esters, beziehungsweise Aldols sind daher diese beiden Methoden besonders zu empfehlen.

Nachstehend eine Tabelle, in der die Resultate der soeben beschriebenen Versuche übersichtlich angeordnet sind.

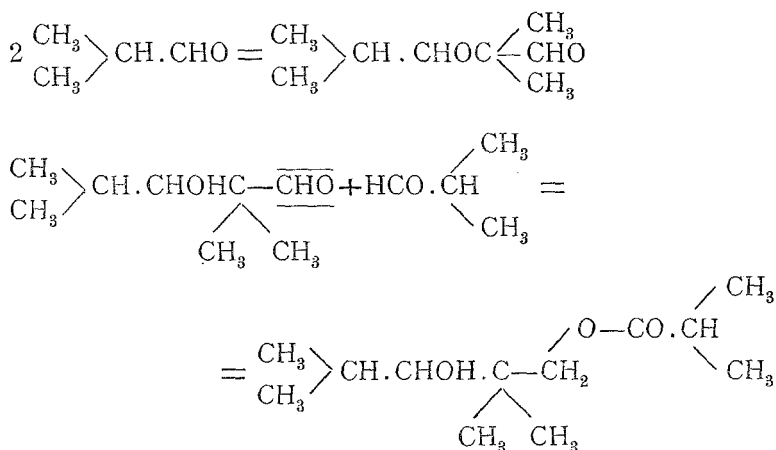
Nr.	V e r s u c h	I	II
1	Angewandte Temperatur	125 bis 130°	100°
2	Einwirkungsdauer	40 Stunden	60 Stunden
3	Angewandte Aldehydmenge	10 cm^3 = 8·2 g	—
4	Angewandte Pottaschemenge und Konzentrationsgrad derselben	5 cm^3 , 50 %	—
5	Unverändert gebliebener Aldehyd	—	—
6	Menge des gewonnenen Kondensationsproduktgemisches in Grammen, davon Ester in Prozenten	6·2 g, 54·8 %	225 g, 66·7 %
7	Gewonnene Estermenge in Grammen und prozentuell mit Bezug auf den Ausgangsaldehyd	3·4 g = 41·4 %	150 g
8	Menge des gewonnenen Aldols, ebenso	0·6 g = 7·2 %	—
9	Menge der niedrig siedenden Produkte, ebenso	0·3 g = 3·6 %	—
10	Menge der hoch siedenden Produkte, ebenso	0·4 g = 4·9 %	—
11	Menge der Rückstände, ebenso	1·5 g = 18·3 %	44 g
12	Anmerkungen	—	—

III	IV	V	VI	VII
60°	40°	65°	Zimmer- temperatur	Zimmer- temperatur
55 Stunden	75 Stunden	60 Stunden	16 Tage	28 Tage
86 cm ³ = 70 g	50 cm ³ = 41 g	73·2 cm ³ = 60 g	174 cm ³ = 143 g	73 cm ³ = 60 g
43 cm ³ , 50 0/0	25 cm ³ , 50 0/0	80 g, fest, entwässert	174 cm ³ gesättigte Lösung	80 g, fest, entwässert
17 g	10 g	6·5 g	50 g	10 g
45 g, 66·7 0/0	26 g, 59·6 0/0	52 g, 100 0/0	90 g, 20 0/0	48 g, 81·25 0/0
30 g = 43 0/0	15·5 g = 38 0/0	52 g = 86·66 0/0	18 g = 12 0/0	39 g = 65 0/0
11 g = 15·7 0/0	10 g = 24 0/0	keine	60 g = 41·9 0/0	9 g = 15 0/0
4 g = 5·9 0/0	nicht genau ermittelt	keine	10 g = 7 0/0	keine
keine	keine	keine	keine	keine
keine	keine	keine	keine	keine
—	—	beste Ausbeute an Ester	beste Ausbeute an Aldol	—

Wie sich ein Molekül des Isobutyraldols mit einem Molekül Isobutyraldehyd zu Octoglykolisobuttersäureester kondensiert, haben bereits L. Kohn und Brauchbar,¹ welche als kondensierendes Agens konzentrierte Natriumacetatlösung verwendeten, dargetan.

Ebenso haben die Genannten die Konstitution und die chemischen Eigenschaften des Esters eingehend untersucht und erschöpfend beschrieben.

Die Gleichungen, nach welchen sich die Bildung desselben erklärt, mögen der Vollständigkeit wegen nachstehend nochmals angeführt werden.



Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Lieben, für die bestrickende Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir seine Ratschläge zu teil werden ließ und für das rege Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.

¹ Monatshefte für Chemie (1898), p. 16.