

Über die Kondensation von Isopropylacetaldehyd mit Acetaldehyd

von

Bruno Ehrenfreund.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

Vor einigen Jahren hat Wogrinz¹ die Kondensation von Isovaleraldehyd (durch Oxydation von Amylalkohol bereitet) mit Acetaldehyd einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei ein sub 25 *mm* bei 98° bis 110° siedendes Aldol erhalten, dessen Oxim sub 25 *mm* bei 144° siedet. Als Oxydationsprodukte des Aldols erhielt er Isovaleriansäure und die dem Aldol entsprechende Oxysäure, von der Formel $C_7H_{14}O_9$. Der entsprechende ungesättigte Aldehyd siedet bei 148° bis 150° (Atmosphärendruck) und gibt bei der Oxydation Isovaleriansäure, Essigsäure und Oxalsäure. Ein Glykol durch Reduktion des Aldols darzustellen, gelang ihm nicht. Da der aus Amylalkohol bereite Isovaleraldehyd notwendigerweise ein Gemenge von mindestens zwei Aldehyden (Isopropyl- und Methyläthylacetaldehyd) darstellt, so bot es Interesse, mit einem reinen einheitlichen Produkt Wogrinz' Arbeit zu wiederholen. Aus diesem Grunde forderte mich Hofrat Lieben auf, reinen Isopropylacetaldehyd synthetisch darzustellen und seine Kondensation mit Acetaldehyd zu untersuchen, um die erhaltenen Resultate mit denen Wogrinz' zu vergleichen. Es mag schon hier bemerkt werden, daß trotz des verschiedenen Ausgangspunktes der Arbeit meine Resultate in bemerkens-

¹ Monatshefte für Chemie, 1901, p. 1 und 1903, p. 245.

werner Weise mit den von Wogrinz erhaltenen übereinstimmen.

Darstellung des Isopropylacetaldehydes.

Um zu dem reinen Isopropylacetaldehyd zu gelangen, versuchte ich zwei Synthesen:

- a) Ich unterzog das Ca-Salz der Isopropyleessigsäure, die ich mir mittels der Malonsäureestersynthese aus Isopropylmalonsäureester darstellte, mit dem Ca-Salz der Ameisensäure der trockenen Destillation, um so zum Aldehyd zu kommen. Die Ausbeute war aber so gering (10% von der angewandten Isopropyleessigsäure), daß ich dieses Verfahren aufgab.
- b) Nach Grignard und Tissier¹ addieren Halogenalkyle Magnesium und das so gebildete Magnesiumhalogenalkyl verbindet sich mit Formaldehyd nach Abspaltung des Magnesiumoxyhaloides durch Wasser zu einem primären Alkohol. Dieses Verfahren benützte ich, indem ich von dem Isobutylbromid (bezogen von Kahlbaum in Berlin) ausging.

Meine auf Darstellung des Isopropylacetaldehydes gerichteten Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Rainer und Lichtenstern unternahm,² ergaben sehr günstige Ausbeuten (50% an Alkohol von der angewandten Menge Isobutylbromid und weiters 50% an Aldehyd von Alkohol). Den Acetaldehyd bezog ich von Kahlbaum.

Aldol.

Isopropylacetaldehyd und Acetaldehyd wurden im molekularen Verhältnis gemengt und unter Zusatz einer gesättigten Lösung von K_2CO_3 (1 : 1) am Schüttelapparat mehrere Tage lang geschüttelt. Das Reaktionsprodukt, das dickflüssig und gelb gefärbt war, nahm ich in Äther auf,

¹ Comptes rendus de l'Académie de sciences 134/107—108; p. 420—422. Annales de Chimie et de Physic. 1901, p. 425—460.

² Rainer, Monatshefte für Chemie, 25, p. 1036 (1904).

trocknete mit K_2CO_3 , destillierte den Äther ab und unterzog den Rückstand mehreren Vakuumdestillationen, bis ich einen einheitlichen Siedepunkt bei 85° sub 15 mm erhielt. Bei diesen Destillationen trat starke Zersetzung ein, indem sich das Aldol teilweise in seine komponierenden Aldehyde spaltete, die unter diesem Drucke sehr flüchtig sind. Die Verharzung dagegen am Ende der Destillation war sehr gering. Die Ausbeute an Aldol bezüglich des angewandten Isopropylacetaldehydes war zirka 25% und ist diese schlechte Ausbeute auf die Zersetzung zurückzuführen.

Die Verbrennungsanalysen dieser Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0.0810 g gaben 0.1915 g CO_2 , $0.0791\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.1254 g gaben 0.2962 g CO_2 , $0.1222\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ($C_7H_{14}O_2$)
	I	II	
H.	10.85	10.82	10.77
C.	64.51	64.42	64.62

Die kryoskopischen Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Lösungsmittel Benzol ($K = 50$)

$S = 0.1284\text{ g}$ $D = 0.175^\circ$ $M = 243.3$

$S = 0.3425\text{ g}$ $D = 0.455^\circ$ $M = 248.8$

Theorie f. d. bimolek. Mod.: $M = 260$.

Seinem sonstigen Verhalten nach deckt sich dieser Stoff vollständig mit dem von Wogrinz gefundenen Aldol (Wogrinz gibt den Siedepunkt sub 25 mm bei 98° bis 110° an, was wohl mit der minder reinen Beschaffenheit des von ihm verwendeten Isovaleraldehyds zusammenhängt), so gibt er ebenfalls schon in der Kälte einen Silberspiegel, mit Natriumdisulfit keine Verbindung. Frisch destilliert ist er dünnflüssig, geht aber alsbald unter Erwärmen in die zähflüssige Modifikation über und ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien löslich.

Oxim $C_7H_{14}ONOH$.

Dasselbe stimmt mit dem von Wogrinz gefundenen vollständig überein, siedet bei 144° sub 25 mm und läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren.

Oxydation des Aldols.

Bei der Oxydation des Aldols mit $KMnO_4$ erhielt ich so wie Wogrinz bei der Wasserdampfdestillation als flüchtige Säure Isovaleriansäure. Der Destillationsrückstand wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert. Den Rückstand ließ ich im Vakuum verdunsten, aber selbst nach mehrwöchentlichem Stehen trat keine Kristallisation ein. Ich verwandelte daher die freie Säure in ihr Ca-Salz und analysierte dasselbe; die Analyse ergab als Formel für die Säure: $C_7H_{14}O_3$.

Reduktion des Aldols.

Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte — ich nahm die Reduktion in wässrig-alkoholischer Lösung mit Anwendung von Aluminiumamalgam vor —, führten ebenfalls wie bei Wogrinz zu einem negativen Resultat.

Der ungesättigte Aldehyd $C_7H_{12}O$.

Da die Ausbeute an ungesättigtem Aldehyd durch bloßes Erhitzen des Aldols sehr gering war, so stellte ich mir den ungesättigten Aldehyd durch Erhitzen des Aldols mit festem Natriumacetat dar. 100 g des Rohproduktes von Aldol wurden 14 Stunden hindurch am Rückflußkühler unter Einleiten von CO_2 erhitzt. Hierauf wurde abdestilliert und öfters fraktioniert, bis ich ein Destillat erhielt, das zwischen 148° bis 152° (gewöhnlicher Druck) überging; die Ausbeute betrug zirka 50% . Der Verlust ist auf Spaltung des Aldoles in die komponierenden Aldehyde zurückzuführen. Der ungesättigte Aldehyd $C_7H_{12}O$ stimmt ebenfalls mit dem von Wogrinz gefundenen seinem chemischen und physikalischen Verhalten nach vollständig überein.

Oxydation des ungesättigten Aldehydes.

Bei der Oxydation mit KMnO_4 in 1% Lösung erhielt ich als flüchtige Säuren Isovaleriansäure und spurenweise Essigsäure. Letztere nicht in so erheblicher Menge, um sie als Ergebnis einer Hauptreaktion anzunehmen, wie es bei Wogrinz der Fall ist. Als nicht flüchtige Säure erhielt ich übereinstimmend mit Wogrinz Oxalsäure. Die Oxysäure zu erhalten, gelang mir nicht.

Reduktion des ungesättigten Aldehydes.

Zur Reduktion verwendete ich nach Lieben¹ Essigsäure und Eisenfeilspäne. 800 g 50prozentige Essigsäure, 120 g Eisenfeilspäne und 50 g des ungesättigten Aldehydes wurden in einer Flasche unter häufigem Umschütteln 2 Monate stehen gelassen. Um der Luft den Zutritt zu verhindern, andererseits den überschüssigen Wasserstoff entweichen lassen zu können, versah ich die Flasche mit einem Bunsenventil. Das Gemenge war infolge der Ferroacetatbildung fest geworden; nach Auflösen in Wasser und Absaugen von überschüssigen Eisenfeilspänen destillierte ich. Das Destillat wurde mit CaCO_3 versetzt, zur Absättigung der freien Essigsäure, 24 Stunden stehen gelassen und schließlich einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Im Destillat wurde das Öl von der wässrigen Schichte getrennt, über CaCl_2 getrocknet und mehrere Male fraktioniert destilliert. Hierbei ging der Hauptteil bei 160° — 170° über. Diese Fraktion unterzog ich einer nochmaligen Destillation und erhielt so einen Körper, der bei 164° bis 166° übergang.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Zahlen:

0·1788 g Substanz gaben 0·4169 g CO_2 und 0·1962 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$
C°/o	63·58	63·64
H°/o	12·19	12·13

¹ Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 1883, p. 12.

Dieser Körper ist dem Siedepunkte nach wahrscheinlich identisch mit dem Alkohol, den Grimshaw¹ durch Einwirkung von Kaliumacetat und Eisessig auf Chloräthylamyln und Verseifung des Esters erhielt und dem er mit Wahrscheinlichkeit die Formel $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ beilegt. Bei der Oxydation des Alkohols mit KMnO_4 erhielt ich eine Säure, die bei 211° bis 214° siedet und mit der Isoönanthensäure von Grimshaw und von Poetsch² identisch sein dürfte.

Die Silbersalzbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2135 g Substanz hinterließen beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0·0975 g Ag, d. i. in 100 Teilen: 45·67% Ag (Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$ Ag: 45·57%).

Zusammenfassung der Resultate.

Das Aldol $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Siedepunkt 85° bei 15 mm Hg) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die frisch destilliert dünnflüssig ist, beim Stehen aber dickflüssig wird.

Das entsprechende Oxim siedet bei 144° bei 25 mm Hg und ist ebenfalls zähflüssig. Bei der Oxydation mit KMnO_4 gibt das Aldol Isovaleriansäure und eine dem Aldol entsprechende Oxyssäure von der Formel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Das Glykol durch Reduktion des Aldols darzustellen, gelang mir nicht. Das Reduktionsprodukt des ungesättigten Aldehydes ist ein Isohexylcarbinol (oder vielleicht Äthylisopropyläthol); dasselbe siedet bei 164° bis 166° und sein Oxydationsprodukt bei 211° bis 214° (Isoönanthensäure: 210° bis 213°).

Der dem Aldol entsprechende ungesättigte Aldehyd (Siedepunkt 148° bis 150° gewöhnlicher Druck) gibt bei der Oxydation Isovaleriansäure neben einer wenig niedrigeren Säure und Oxalsäure.

Zur Konstitution des Aldols.

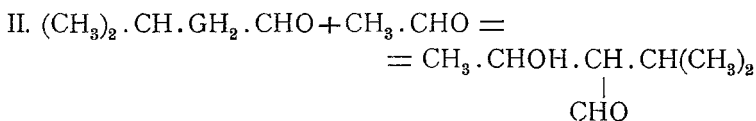
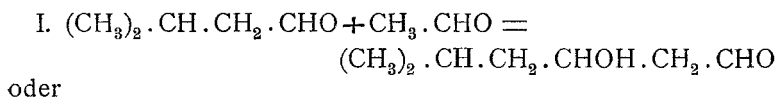
Nach Lieben's Regel³ müßte bei der Kondensation des Isopropylacetaldehydes mit Acetaldehyd ein Produkt ent-

¹ Annalen, 166, p. 163—172.

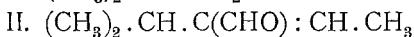
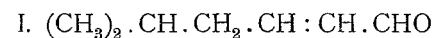
² Annalen, 218, p. 56—84.

³ Monatshefte für Chemie, 1901, p. 289.

stehen, für das zweierlei Konstitutionen möglich sind, je nachdem die Kondensation nach I oder II verläuft:



Dementsprechend würde dem ungesättigten Aldehyd eine der folgenden zwei Formeln zukommen:



Die Oxydation des ungesättigten Aldehydes macht es wahrscheinlich, daß ihm die erste Formel zukommt, da ein solcher Körper Isovaleriansäure und Oxalsäure als Oxydationsprodukte ergeben würde, während ein der Formel II entsprechender Körper unbedingt Essigsäure neben Isovaleriansäure oder Isobuttersäure geben müßte.

Auch die Reduktion des ungesättigten Aldehydes macht den Kondensationsvorgang I wahrscheinlich, insofern der dadurch gewonnene gesättigte Alkohol mit dem von Grimshaw auf andere Weise erhaltenen, bei 165° siedenden primären Alkohol identisch sein dürfte.

Den von mir erhaltenen Resultaten, welche für den Kondensationsvorgang I sprechen, ohne aber einen strengen Beweis dafür zu liefern, stehen die von Wogrinz erhaltenen Resultate, die besser mit dem Kondensationsvorgang II im Einklang stehen, gegenüber. Er hat nämlich beobachtet, daß die durch Oxydation des Aldoles $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ erhaltene Oxysäure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, die eine zähe Flüssigkeit darstellt, in dieser Beziehung der von ihm synthetisch dargestellten Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ gleicht, dagegen von der kristallinischen Säure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche Feurer¹ und Strossmann² dargestellt haben, verschieden ist. Einen

¹ Liebig's Annalen der Chemie, 283, p. 143.

² Monatshefte für Chemie, XVIII, p. 722.

strengen Beweis für den Kondensationsvorgang II kann man aus Wogrinz' Beobachtung auch nicht ableiten, da bekanntlich sehr geringe Verunreinigungen oft genügen, um die Kristallisation eines Körpers zu verhindern. Die Frage nach der Konstitution des Aldoles $C_7H_{14}O_2$, respektive ob sich die Kondensation des Isopropylacetaldehydes mit Acetaldehyd nach I oder II vollzieht, kann daher noch nicht als mit Sicherheit entschieden gelten.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, Herrn Hofrat Lieben für das große Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, und auch Herrn Prof. Pomeranz meinen Dank auszusprechen.
