

Über die Kondensation von Lävulinsäure mit Isobutyraldehyd

von

Fritz Meingast.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Einleitung.

Über Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Kondensation der am besten bekannten γ -Keton-säure, der Lävulinsäure, mit aliphatischen Aldehyden zu versuchen und das Reaktionsprodukt zu studieren.

Für Kondensationen mit Aldehyden hat sich nach den im hiesigen Universitätslaboratorium gemachten Erfahrungen der Isobutyraldehyd als sehr geeignet erwiesen, da er durch Polymerisieren und darauffolgende Regeneration leicht vollkommen rein zu erhalten ist.¹

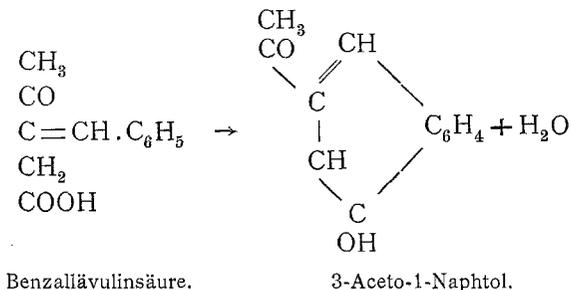
Zu erwähnen ist, daß Erdmann² und Erlenmayer jun.³ Lävulinsäure mit Benzaldehyd kondensiert haben und daß dabei ein Körper mit doppelter Bindung, die Benzallävulinsäure, erhalten worden ist, für welche Erdmann⁴ infolge ihrer Überführbarkeit in ein Derivat des α -Naphthols (3-Aceto-1-naphthol) annimmt, daß sie durch Austritt des Aldehyd-O mit 2H der Keton-säure entstanden ist und ihr folgende Struktur zuschreibt:

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 660.

² Berl. Ber., 18, 3441.

³ Berl. Ber., 23, 74.

⁴ Annalen, 254, 182.



Ferner haben Claisen¹ sowie Franke und Kohn² Kondensationsprodukte von Ketonen mit Aldehyden erhalten und gezeigt, daß hiebei der Aldehyd-O reagiert und daß die Reaktion durch ein aldolartiges Zwischenprodukt hindurch verläuft, welches unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln isoliert werden kann.

Für die Art des Verlaufes der Kondensation von Lävulin säure und Isobutyraldehyd bestehen von vornherein mehrere Möglichkeiten:

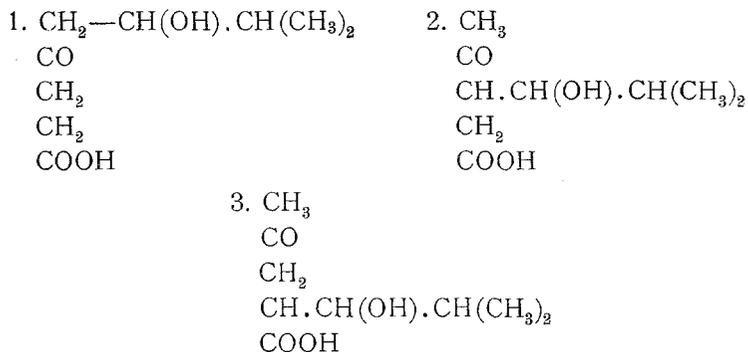
A. Der Aldehyd-O tritt mit 2H der Ketonsäure aus und es resultiert eine ungesättigte Ketonsäure; es sind hiebei drei Fälle zu unterscheiden:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
CO
CH_2
CH_2
COOH | 2. CH_3
CO
$\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
CH_2
COOH |
| 3. CH_3
CO
CH_2
$\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
COOH | |

B. Die Kondensation geht aldolartig vor sich; es können so wieder drei Oxysäuren entstehen:

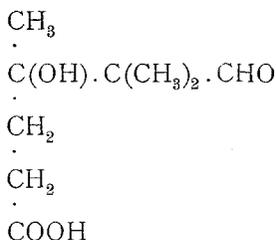
¹ Berl. Ber., 25, 3164.

² Monatshefte für Chemie, XXII, 876 ff.



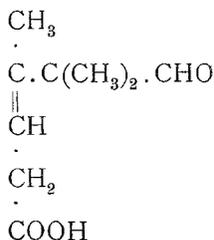
C. Aus der im Falle 2 entstandenen γ -Oxysäure kann beim Freimachen direkt ein Laktone entstehen.

D. Es kann ein aldolartiger Körper entstehen, indem der Keton-O mit einem H des Aldehyds die Hydroxylgruppe gibt, während die Aldehydgruppe erhalten bleibt:



Diese Aldehydsäure muß sich dann zu einer zweibasischen Oxysäure oxydieren lassen.

E. Es kann sich bei letzterer Art der Kondensation auch noch Wasser abspalten und eine ungesättigte Säure entstehen:



Für die Kondensation von Ketonen mit Aldehyden eignen sich in vielen Fällen alkalische Kondensationsmittel, verdünnte

oder konzentrierte Natronlauge, Pottaschelösung, auch Cyankali¹ sehr gut und es ist zu erwarten, daß auch Ketonsäuren respektive deren Alkalisalze in alkalischer Lösung mit Isobutyraldehyd zusammentreten werden.

Kondensation mit verdünnter Natronlauge.

Die Kondensation des lävulinsäuren Natrons mit Isobutyraldehyd erfolgt unter Anwendung von zehnprozentiger Natronlauge bereits langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen am Wasserbade; da jedoch die Vereinigung auch mit verdünnter, etwa 2·5prozentiger Lauge bewirkt werden kann und das hiebei entstehende Produkt weniger stark gelblich gefärbt ist, also reiner zu sein scheint, so wurde die Anwendung verdünnter Lauge vorgezogen. Die Kondensation wurde folgendermaßen ausgeführt:

34·8 g (1 Molekül) reiner, aus den Kristallen durch Schmelzen verflüssigter Lävulinsäure wurden mit einer Lösung von 24 g (2 Moleküle) Ätznatron in 470 g Wasser gemengt, so daß also eine Lösung von lävulinsäurem Natron in einer 2·5prozentigen Lauge entstanden war. Dieser Flüssigkeit wurden 21·6 g (1 Molekül) Isobutyraldehyd (aus polymerisiertem zurückgewonnen) zugefügt und so lange am siedenden Wasserbad unter Rückflußkühler erwärmt, bis die obenauf schwimmende Schichte von Aldehyd sich größtenteils gelöst und das Rückfließen aufgehört hatte.

Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es schied sich ein gelbliches Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde.

Die davon getrennte wässrige Lösung wurde im Schacherlapparat mit Äther erschöpft, die beiden ätherischen Lösungen vereint und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers am Wasserbade hinterblieb ein gelbliches dickflüssiges Öl, das beim Stehenlassen im mäßigen Vakuum über H_2SO_4 und selbst bei starker Abkühlung mit Kältemischung keinerlei Spur von Kristallisation zeigte.

¹ L. Claisen, Annalen, Bd. 306, p. 322 ff.

Versuche, durch Umkristallisieren aus Alkohol, Ligroin, Benzol oder Chloroform einen kristallisierten Körper zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. Um nun zu untersuchen, ob das erhaltene Reaktionsprodukt lediglich eine Säure darstellt oder ob sich auch ein Laktone gebildet hat (beim Freimachen einer γ -Oxysäure), wurde dasselbe mit Sodalösung behandelt; es löste sich das Öl klar auf unter CO_2 -Entwicklung. Da die Laktone gegen Sodalösung beständig sind, ist hiemit gezeigt, daß ein solches nicht entstanden ist.

Es können jedoch durch Einwirkung der Natronlauge auf den Aldehyd allein andere neutrale Körper entstanden sein; um dieselben zu entfernen, wird die Lösung des erhaltenen rohen Produktes in Soda mit Äther gut ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten desselben im Vakuum über H_2SO_4 wurden in Wasser lösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 51 bis 52° erhalten, die wohl mit dem von Fossek aus Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali erhaltenen Oktoglykol identisch sind, zumal da sie bei Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure Oxalsäure geben.¹

Aus der jetzt nur noch die Säuren in Form der Natronsalze enthaltenden Sodalösung werden dieselben mit verdünnter H_2SO_4 freigemacht, mit Äther aufgenommen, nach dem Waschen der Ätherlösung mit wenig Wasser (zur Entfernung der Lävulinsäure und Isobuttersäure) getrocknet und der Äther verdampft.

Die zurückbleibende sirupartige Flüssigkeit konnte auch jetzt noch nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Auch war es nicht möglich, sie im Vakuum zu destillieren: bei 10 mm Druck und Erhitzung auf zirka 230° im Ölbad ging nichts über, im Destillierkolben war jedoch eine brenzlich riechende Harzmasse entstanden.

Deshalb wurde die Säure nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk (letzteres, um den ihr noch anhaftenden Geruch nach Isobuttersäure zu entfernen) der Elementaranalyse unterworfen:

¹ Siehe Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, p. 668. Der Isobutyraldehyd kondensiert sich mit einem zweiten Molekül und ein drittes wird zu Isobuttersäure oxydiert: $3\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{KOH} = \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{.COOK}$.

- I. 0·4019 g Substanz gaben 0·9368 g CO₂ und 0·3082 g H₂O.
 II. 0·3559 g Substanz gaben 0·8298 g CO₂ und 0·2591 g H₂O.
 III. 0·2643 g Substanz gaben 0·6148 g CO₂ und 0·1981 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₉ H ₁₄ O ₃	C ₉ H ₁₆ O ₄
Kohlenstoff	63·57	63·58	63·45	63·48	57·40
Wasserstoff	8·51	8·09	8·33	8·31	8·59

Dieselbe stimmt also gut auf die Formel C₉H₁₄O₃.

Die Säure ist etwas gelblich gefärbt, fast geruchlos. Sie ist in Wasser kaum löslich, die Lösung in verdünntem Alkohol rötet blaues Lackmuspapier.

Die Ausbeute betrug bei den angewandten Mengen etwa 38 bis 40 g (gegen 51·4 g theoretisch).

Addition von Brom.

Da der erhaltene Körper unter Wasserabspaltung aus Lävulinsäure und Isobutyraldehyd entstanden ist und er nicht den Charakter eines Laktons hat, bleibt für ihn nur noch eine Struktur im Sinne des Schemas *A* und *E* (siehe Einleitung) übrig und der Körper muß eine doppelte Bindung enthalten, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die Säure wurde in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Eis langsam aus einer gewogenen Pipette Brom zutropfen gelassen, dessen Färbung zuerst rasch verschwand. Nach Eintritt einer bleibenden Braunfärbung wurde die verbrauchte Menge Brom durch Wägen bestimmt:

Für 1·335 g Säure wurden verbraucht 1·265 g Brom. Berechnet 1·258 g für 2Br auf 1 C₉H₁₄O₃.

Das Additionsprodukt konnte nicht isoliert werden, da sich aus der Chloroformlösung desselben bereits bei Zimmer-temperatur, schneller beim Erwärmen oder im luftverdünnten

Raume reichlich Bromwasserstoff entwickelt, während aus der zurückbleibenden Flüssigkeit kein reiner, einheitlicher Körper zu bekommen war.

Die Bromaddition geht auch in Eisessiglösung vor sich, doch tritt hiebei schon während der Reaktion Bromwasserstoffentwicklung auf.

Calciumsalz.

Die dickflüssige Säure wurde unter mäßigem Erwärmen mit Kalkmilch geschüttelt und nach dem Absetzen des teilweise ungelöst bleibenden Kalksalzes Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Hydroxyd zu fällen. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate zur Fällung des als Bicarbonat in Lösung gegangenen Kalkes gekocht, filtriert und eingedampft, bis die Flüssigkeit stark dunkelbraun gefärbt war. Das kristallinisch in Blättchen sich ausscheidende Kalksalz wurde noch fraktioniert aus Wasser umkristallisiert. Die hiebei sich zuerst abscheidenden Fraktionen sind rein weiß und stellen das Salz $C_9H_{13}O_3 \cdot ca$ ($ca = \frac{1}{2} Ca$) dar. Die Calciumbestimmung wurde nach dem Trocknen bei 103 bis 105° ausgeführt (als CaO im Platintiegel gewogen).

I. 0·2370 g Substanz gaben 0·0351 g CaO,

II. 0·2010 g Substanz gaben 0·0296 g CaO,

III. 0·2142 g Substanz gaben 0·0320 g CaO,

das ist in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_9H_{13}O_3 \cdot ca$	$C_9H_{15}O_4 \cdot ca$
Ca	10·58	10·52	10·67	10·58	9·65

Eine Verbrennung im Schiffchen mit beigemengtem Kalium- und Bleichromat ergab:

0·1419 g Substanz gaben 0·2970 g CO_2 und 0·0878 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	56·95	57·10
Wasserstoff	6·88	6·94

Die beim Umkristallisieren zuletzt erhaltene Fraktion zeigt einen zu hohen Kalkgehalt, nämlich 11·13%, 11·45% und 11·58% Ca, was wohl darin begründet sein dürfte, daß das infolge hydrolytischer Spaltung auftretende Calciumhydroxyd aus der Luft Kohlensäure anzieht und mit ausfällt.

Das Kalksalz ist in Wasser schwer löslich, etwa 3 bis 4 g im Liter.

Silbersalz.

Durch vorsichtiges Zufügen von wässrigem Ammoniak zur Säure wurde dieselbe in Lösung gebracht. Durch Erwärmen wurde das überschüssige Ammoniak vertrieben und noch warm mit Silbernitratlösung versetzt. Nach einigem Stehen an einem lichtgeschützten Orte setzt sich das fast unlösliche Silbersalz als käsiger, weißer Niederschlag ab. Die Silberbestimmung wurde im Porzellantiegel als Ag-Metall ausgeführt:

I. 0·2273 g Substanz gaben 0·0871 g Silber.

II. 0·2058 g Substanz gaben 0·0793 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	I. II.	$C_9H_{13}O_3Ag$
Silber.	38·32 38·53	38·95

Darstellung des Esters.

Die Veresterung geht mit Alkohol und Schwefelsäure ziemlich gut und liefert ein Produkt, welches durch Destillation im Vakuum leicht rein zu erhalten ist.

Etwa 2 g der Säure wurden in überschüssigem absoluten Alkohol gelöst, etwas konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und durch 4 bis 5 Stunden am Sandbad unter Rückflußkühler erhitzt. Die hierbei dunkelrot gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in eine Lösung von überschüssigem Natriumbicarbonat gegossen, um unveresterte Säure und die Schwefelsäure zu binden, und der sich abscheidende Ester mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen desselben

bleibt eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die zum großen Teile bei 16 mm Druck zwischen 150 und 155° übergeht.

Dieses Destillat ist schwach grünlichgelb gefärbt und besitzt noch einen brenzlich sauren Geruch, von dem es durch Stehenlassen im Vakuum über Natronkalk befreit werden kann.

Die Elementaranalyse stimmt auf den Ester $C_9H_{13}O_3 \cdot C_2H_5 = C_{11}H_{18}O_3$:

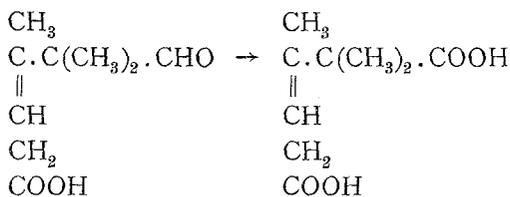
- I. 0·1987 g Substanz gaben 0·4838 g CO_2 und 0·1639 g H_2O .
 II. 0·2017 g Substanz gaben 0·4906 g CO_2 und 0·1668 g H_2O ,

das ist in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	66·41	66·34	66·61
Wasserstoff	9·16	9·19	9·17

Versuch einer Oxydation mit Silberoxyd.

Wenn bei der Kondensation von Lävulinsäure mit Iso-butylaldehyd die Aldehydgruppe erhalten geblieben ist (siehe Schema *E* in der Einleitung), so liegt eine Aldehydsäure vor, die sich zu einer zweibasischen Säure oxydieren lassen wird:



Einer gewogenen Menge Säure wurde so viel reines Silberoxyd in wässriger Suspension zugesetzt, daß das Verhältnis 1 Molekül Säure zu 2 Ag_2O betrug und durch einige Stunden gekocht. Es wurde dann noch heiß filtriert und das Filtrat zur Gewinnung eines Silbersalzes im Vakuum eingedampft.

Die so erhaltene geringe Menge Silbersalz wies bei der Ag-Bestimmung einen Prozentgehalt auf, der von dem des auf anderem Wege gewonnenen Salzes $C_9H_{13}O_3Ag$ wenig abweicht.

Durch Auslaugen des Rückstandes mit heißem Wasser konnte eine größere Quantität Silbersalz erhalten werden, das wie das direkt erhaltene durchschnittlich um 1% in seinem Silbergehalt vom theoretischen Wert für $C_9H_{13}O_3Ag$ abweicht. Dieser beträgt 38·95% Ag (siehe oben); für das Salz $C_9H_{12}O_4Ag_2$ einer zweibasischen Säure beträgt er 53·97%.

Es hatte sich also nur Silberoxyd mit der Säure vereinigt und sich nicht die erwartete zweibasische Säure gebildet.

Eine Strukturformel, in der eine freie Aldehydgruppe vorkommt, kann daher nicht aufgestellt werden; gegen eine solche spricht übrigens auch schon die Beständigkeit der Säure gegen den Luftsauerstoff; sie kann wochenlang damit in Berührung sein, ohne daß sich ihre Zusammensetzung merklich ändert.

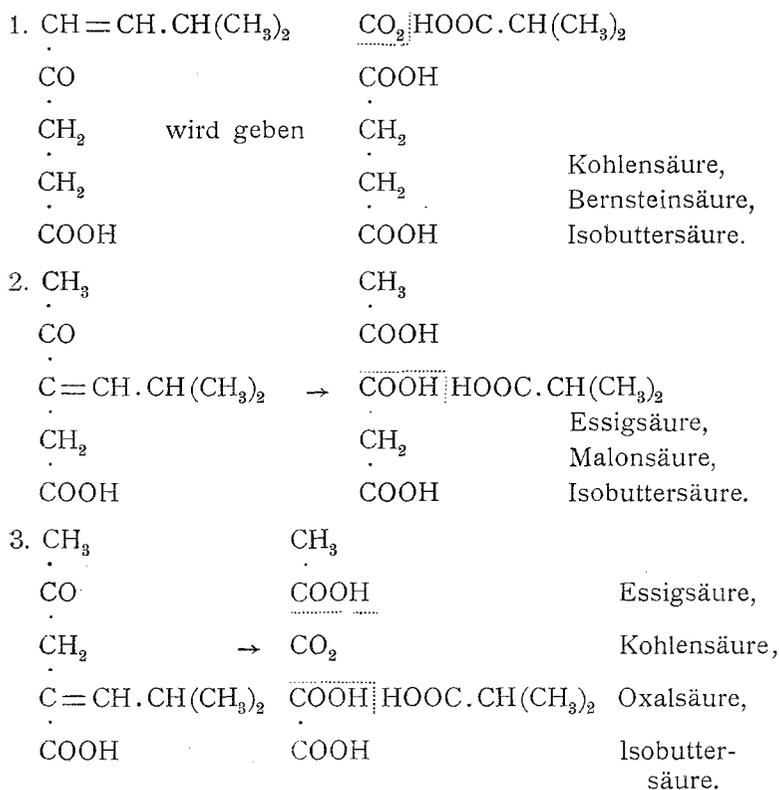
Die Struktur kann daher nur durch eine der unter *A* (siehe Einleitung) angegebenen Formeln wiedergegeben werden. Die Säure $C_9H_{14}O_3$ wäre dann ähnlich konstituiert wie die von Erlenmeyer jun. und von Erdmann dargestellte Benzalävalinsäure (ebenfalls von Erlenmeyer aus Lävulinsäure und Benzaldehyd in alkalischer Lösung erhalten) und sie wäre dementsprechend als Isobutyliden-Lävulinsäure zu bezeichnen [$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH =$ Isobutyliden].

Welche der drei unter *A* angegebenen Möglichkeiten des Zusammentrittes in unserem Falle vorliegt, das kann durch das Studium der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstandenen Körper gezeigt werden.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Säure, in überschüssiger wässriger Soda gelöst, gibt mit $KMnO_4$ in der Kälte sofort einen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat, eine Reaktion, die nach Baeyer auch für Körper mit doppelter Bindung charakteristisch ist. Da hierbei die Oxydation an den Kohlenstoffatomen mit der Doppelbindung angreift und weiterhin auch an der Carbonylgruppe, so werden als Endprodukte derselben Carbonsäuren entstehen

müssen, die je nach der Struktur der Isobutylidenlävulinsäure verschieden sein werden:



Die Lösung der Säure in Natriumcarbonat wurde mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so lange noch Entfärbung und Bildung eines Niederschlages stattfand. Für 1.7 g Säure wurden so verbraucht 129 cm^3 einer gestellten Permanganatlösung, die 4 g in 100 cm^3 enthielt. Es entspricht dies 5.16 g KMnO_4 . Bei Abgabe von 5 O an ein Molekül $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ sind theoretisch erforderlich 5.27 g KMnO_4 .

Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierten Flüssigkeit wurden die durch die Oxydation entstandenen Carbonsäuren durch Zusatz einer genügenden Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und behufs Trennung derselben mit Wasserdampf destilliert, so lange die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagierte.

Das Destillat wurde vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, der Überschuß desselben durch Kochen entfernt und noch warm mit Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein Niederschlag aus, der seiner Zusammensetzung nach als (iso-) buttersaures Silber aufzufassen ist:

I. 0·1676 g Substanz gaben 0·0930 g Ag.

II. 0·1661 g Substanz gaben 0·0925 g Ag.

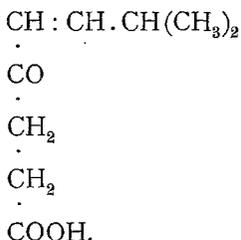
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_7O_2 \cdot Ag$
Silber	55·49	55·69	55·39

Da bei weiterem Einengen der Lösung nur äußerst wenig Silbersalz mehr ausgeschieden wurde, erscheint die Gegenwart von Silberacetat, das in Wasser etwas löslicher ist (1:98), so ziemlich ausgeschlossen.

Die im Kolben zurückbleibende, die mit Wasserdämpfen nicht oder nur schwer flüchtigen Körper enthaltende Flüssigkeit wurde ausgeäthert und so direkt ein kristallinischer, etwas gelblich gefärbter Körper erhalten, der in Wasser und Alkohol löslich ist und durch Umkristallisieren aus letzterem farblos in kleinen Säulchen erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt desselben liegt zwischen 179 bis 183°. Er kann somit unter den in Betracht kommenden Säuren: Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, nur mit letzterer (Schmelzpunkt 182°) identisch sein; er hat auch, wenn er aus Wasser umkristallisiert und über Chlorcalcium gut getrocknet wird, denselben Schmelzpunkt; Oxalsäure, deren Schmelzpunkt von dem der Bernsteinsäure im trockenen Zustande nicht viel verschieden ist (wasserfreie Oxalsäure schmilzt bei 189°) kristallisiert aus Wasser mit $2H_2O$; diese Kristalle schmelzen dann bei 101°; deshalb kann der erhaltene Körper nicht Oxalsäure sein.

Die bei der Oxydation entstehenden Säuren sind also Isobuttersäure und Bernsteinsäure; dadurch ist gezeigt, daß die Isobutyliden-Lävulinsäure die unter 1 angeführte Konstitution hat:



Daß bei der Oxydation tatsächlich auch CO_2 entsteht, ist aus dem Umstande zu schließen, daß beim Ansäuern mit Schwefelsäure nach beendeter Oxydation bedeutend stärkeres Aufbrausen stattfindet als nach der anfangs überschüssigen Sodamenge zu erwarten wäre.

Durch vorstehende Untersuchungen glaube ich die durch Kondensation von lävulinsaurem Natron mit Isobutyraldehyd in alkalischer Lösung entstandene Isobutyliden-Lävulinsäure einigermaßen charakterisiert und zur Aufklärung ihrer Konstitution beigetragen zu haben.

Ich erfülle zum Schlusse meiner Arbeit noch eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Ad. Lieben, sowie auch Herrn Prof. C. Pomeranz für die Unterstützung und Förderung, welche sie dieser meiner Arbeit zu teil werden ließen, meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.
