

# Über die Kondensation von synthetischem Isopropylacetaldehyd mit Formaldehyd

von

**Richard Lichtenstern.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1906.)

Kondensationen aliphatischer Aldehyde mit Formaldehyd wurden bereits mehrfach durchgeführt. Unter anderem kondensierte Hosaeus<sup>1</sup> Propionaldehyd mit Formaldehyd unter Anwendung von Ätzkalk und gelangte so zu einem Homologen des Glycerins, dem Pentaglycerin. Koch und Zerner<sup>2</sup> studierten ebenfalls die Kondensation von Propion- mit Formaldehyd, und zwar verwendeten sie als kondensierende Agentien Pottasche und alkoholisches Kali. Wessely<sup>3</sup> unterzog die Kondensationsprodukte aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd seiner Untersuchung. Über Anregung des Herrn Hofrates Lieben führte ich nun die Kondensation des nächst höheren Homologen, des Isopropylacetaldehydes mit Formaldehyd durch. Gemäß der von Lieben aufgestellten Regel für Aldehydkondensationen<sup>4</sup> stand zu erwarten, daß sich zwei Moleküle des letzteren an die der Aldehydgruppe benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe anlagern würden. Der zu den Versuchen verwendete Isopropylacetaldehyd wurde von mir gleichzeitig mit Rainer und Ehrenfreund synthetisch dargestellt, und zwar zunächst

---

<sup>1</sup> Annalen, 276, p. 76 u. f.

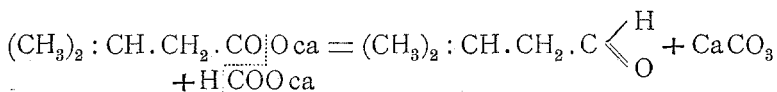
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1901, p. 443.

<sup>3</sup> Ebenda, 1900.

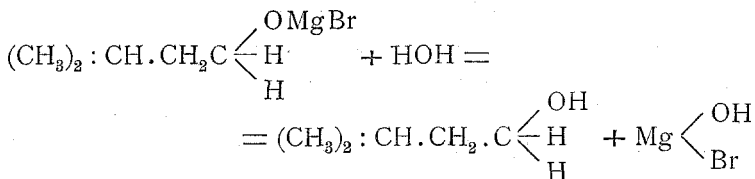
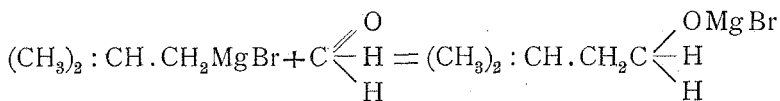
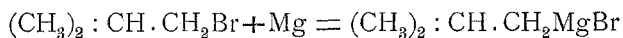
<sup>4</sup> Ebenda, 1901, p. 289.

durch trockene Destillation des Kalksalzes der zugehörigen Säure mit ameisensaurem Kalk, in weiterer Folge mittels der von Grignard und Tissier angegebenen Methode der magnesiumorganischen Verbindungen,<sup>1</sup> durch Darstellung des Amylalkohols (Isobutylkarbinol) und Oxydation desselben nach der Lieben'schen Methode zu Aldehyd. Beide Darstellungsweisen seien hier nur kurz skizziert; ausführlich berichtet hierüber J. Rainer in seiner Arbeit.<sup>2</sup>

Ausgangsmaterial bei ersterer Methode war Malonsäureester, der in die Natriumverbindung, dann durch Reaktion mit Isopropyljodid in Isopropylmalonsäureester überführt wurde. Durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung gelangten wir zur Isopropylelessigsäure, deren Kalksalz mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterzogen, den Isopropylacetaldehyd ergab.



Ausgangsmaterial bei der Grignard'schen Synthese war Isobutylbromid, an das Magnesium und Formaldehyd angelagert wurde. Hydrolyse des entstandenen Reaktionsproduktes ergab den Amylalkohol, der durch Oxydation in Aldehyd überführt wurde.



<sup>1</sup> Comptes rendus, Bd. 134, p. 107/8; Annales d. Ch. et Ph., 1901.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1900.

Der durch Oxydation dieses Alkohols dargestellte Aldehyd (vom Siedepunkt 92 bis 94°) wurde zur Kondensation verwendet.

### **Kondensation von 1 Molekül Isopropylacetaldehyd mit 2 Molekülen Formaldehyd unter Anwendung von Pottasche.**

In 55 g käuflicher Formalinlösung (von Schering, mit einem angenommenen Gehalt von 38%  $\text{CH}_2\text{O}$ ) wurden 34 g feste Pottasche eingetragen, so daß, auf den Wassergehalt der Formalinlösung berechnet, eine gesättigte (50prozentige) Pottaschelösung resultierte. Dabei trübte sich anfangs die Flüssigkeit (wahrscheinlich durch Polymerisation des Formaldehyds), welche Trübung bald verschwand. Nun wurden 30 g des nach obiger Methode dargestellten Isopropylacetaldehyds dazugegeben und umgeschüttelt, wobei starke Erwärmung eintrat, weshalb ich mit Wasserleitungswasser kühlte. Das Gemenge wurde unter Kühlung bei zeitweiligem Schütteln einen halben Tag stehen gelassen, hierauf im Schüttelapparat zwei Tage geschüttelt. Über einer wässrigen Flüssigkeit hatte sich eine sirupöse, schwach gelblich gefärbte Schicht abgeschieden, die in Äther aufgenommen wurde. Auch die wässrige Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, beide ätherischen Lösungen gemengt, über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther durch schwaches Erwärmen abgedampft. Den nunmehr restierenden Sirup ließ ich längere Zeit im Vakuum stehen, doch konnte die Substanz nicht zur Kristallisation gebracht werden; ebensowenig gelang es, sie im Vakuum zu destillieren. Gleich bei gelindem Erwärmen unter einem Druck von 15 mm stiegen Gasblasen aus der Flüssigkeit auf; erwärmte ich mehr, so entwickelte sich ein weißer Rauch, der sich im Kühlrohr als weißer Belag (polymerer Formaldehyd) absetzte, wobei gleichzeitig das Vakuum verschwand. Ich mußte also auf eine Reindarstellung des Körpers verzichten (selbst nach monatelangem Stehen im Vakuum gelang es nicht, die Substanz zur Kristallisation zu bringen) und unterzog ihn nur insoweit einer Reinigung, daß ich ihn einige Zeit unter vermindertem Druck stehen ließ. Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab:

0·2415 g Substanz verbrannten zu 0·5053 g CO<sub>2</sub> und 0·2175 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
C .....	57·06	57·53
H .....	10·01	9·60

Das Analysenresultat war demnach ein ziemlich günstiges. In der Folge wurden aus diesem Rohaldol folgende Körper dargestellt.

### Oxim.

4·75 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst, mit 3·60 g trockener Soda neutralisiert, mit konzentriertem Alkohol versetzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und mit 10 g des Aldols gemischt. Nach 24stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Dann wurde (unter vermindertem Druck) der Alkohol größtenteils abgedampft, der Rest in Äther aufgenommen und im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. Es hinterblieb ein mit viel Sirup durchsetzter Kristallbrei, der auf Tonplatten gestrichen wurde. Die Kristalle wurden mit trockenem Äther, in dem sie fast unlöslich sind, gewaschen und aus heißem Wasser, in dem sie sich leicht lösen, umkristallisiert. Dabei schieden sich prächtige Kristalle in Gruppen und Büscheln ab. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum war keine Gewichtsabnahme bemerkbar. Der Schmelzpunkt lag bei 93° C.

Die Elementaranalyse der Substanz ergab:

- I. 0·155 g Substanz gaben 0·2961 g CO<sub>2</sub> und 0·1252 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1836 g Substanz gaben 0·3508 g CO<sub>2</sub> und 0·1532 g H<sub>2</sub>O.

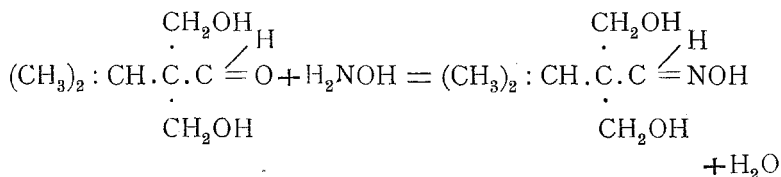
Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0·1332 g Substanz gaben bei 22° C. und 745 mm Barometerstand 10·5 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{15}NO_3$
	I.	II.	
C . . . . .	52·10	52·11	52·17
H . . . . .	8·98	9·27	9·32
N . . . . .	—	8·74	8·69

Die Reaktion war also folgendermaßen verlaufen:



Aus diesem Oxim wurde das

### Nitril

dargestellt. 4 g des umkristallisierten Oxims wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid am Drahtnetz unter Rückfluß eine halbe Stunde lang gelinde gekocht (zum gelinden Sieden erhitzt), gekühlt in Wasser gegossen, eine Zeit lang zur Hydratisierung des unangegriffenen Anhydrids stehen gelassen und mit Soda neutralisiert. Die nun obenauf schwimmende bräunlichgelbe Schicht wurde in Äther aufgenommen, über frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther abgedunstet und im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 18 mm ging nach einigen Tropfen Vorlauf, der stark nach Essigsäure roch, die Hauptmenge zwischen 165 bis 168° als gelbliche Flüssigkeit von schwach brenzlichsaurem, unangenehmem Geruch über.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0·1724 g Substanz verbrannten zu 0·3648 g CO<sub>2</sub> und 0·1154 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1836 g Substanz verbrannten zu 0·3910 g CO<sub>2</sub> und 0·1232 g H<sub>2</sub>O.

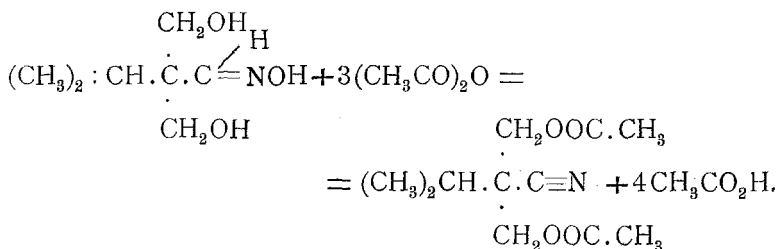
Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0·1708 g Substanz gaben bei 27° C. und 746 mm Barometerstand 10 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{17}NO_4$
	I.	II.	
C.....	57·70	58·08	58·15
H.....	7·44	7·45	7·49
N.....	—	6·34	6·17

Die Reaktion läßt sich folgendermaßen darstellen:



Die Verseifung des Nitrils konnte ich wegen zu geringer Menge des Körpers nicht mehr durchführen. Ich unternahm noch die Reduktion des Aldols.

### Reduktion.

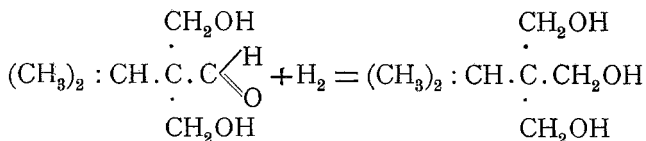
10 g Aldol wurden in Wasser gegossen, soviel als gerade zur Lösung nötig Äthylalkohol zugesetzt und in die Lösung aus 12·5 g Aluminiumblech frisch bereitetes Amalgam eingetragen. Es trat gleich unter Erwärmung starke Wasserstoffentwicklung ein, nach zwei Tagen war das Amalgam nahezu verbraucht. Es wurde nun vom Schlamm abgesaugt, filtriert, vom Filtrat bei vermindertem Druck zunächst durch schwaches Erwärmen der Alkohol abdestilliert, der resultierende Sirup einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen, nachdem sich keine Kristalle abgeschieden, der Destillation im Vakuum unterzogen. Bei 15 mm Druck ging zwischen 156 bis 158° eine rasch dick werdende Flüssigkeit über, die der Elementaranalyse unterzogen wurde.

0·2298 g Substanz gaben 0·4802 g CO<sub>2</sub> und 0·2250 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{16}O_3$
C .....	56·98	56·76
H .....	10·88	10·81

Es konnte sich aus dem Aldol nur ein dreiwertiger Alkohol gebildet haben, der ein Homologes des Glycerins mit 7 Kohlenstoffatomen darstellt.



Durch Veresterung der drei OH-Gruppen gelangte ich zum Triacetat. Auffallend war bei der Reduktion die ziemlich schlechte Ausbeute (aus 10 g Aldol zirka 4 g) an dem Reduktionsprodukt. Es lag, da unangegriffenes Aldol nicht nachgewiesen werden konnte, der Gedanke nahe, daß sich ein Teil des Aldols bei der Reduktion zersetzte. Tatsächlich konnte in dem abdestillierten Alkohol schon dem Geruch nach Formaldehyd wahrgenommen werden. Bei der Fraktionierung des abdestillierten Alkohols unter gewöhnlichem Druck blieb ein über 100° siedender Rest, der deutlich nach Amylalkohol roch. Der genaue Siedepunkt konnte nicht ermittelt werden. Es ist also anzunehmen, daß sich ein Teil des Aldols unter Rückbildung der beiden Aldehyde zersetzte, wobei ein Teil des Formaldehyds wohl unangegriffen blieb, der andere Teil, wie auch der Isopropylacetaldehyd zu den betreffenden Alkoholen reduziert wurde.

### Triacetat.

3 g des Reduktionsproduktes wurden mit 3 g entwässertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Gemisch dann in Wasser gegossen, neutralisiert, in Äther aufgenommen und nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging bei 168 bis 170° eine klare, farblose, bald dicker werdende Flüssigkeit von schwach säuerlichem Geruch über.

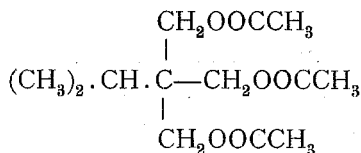
Die Elementaranalyse ergab:

0·2490 g Substanz verbrannten zu 0·5212 g CO<sub>2</sub> und 0·1798 g H<sub>2</sub>O.

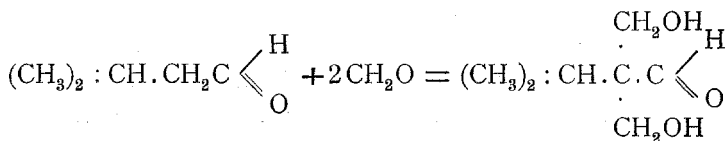
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>
C .....	57·08	56·93
H .....	8·01	8·03

Die Analyse stimmte auf den Körper C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, oder in Strukturformel



Nach den Resultaten dieser oben skizzierten Versuche zu schließen, hat sich demnach die Kondensation in der gleich Eingangs vermuteten Art vollzogen.



Meine Mitteilungen schließend, erlaube ich mir noch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben für seine gütige Anregung und Unterstützung während meiner Arbeiten, wie auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz meinen schuldigen Dank abzustatten.