

# Kondensation des Normalbutyraldehydes durch verdünnte Schwefelsäure

von

**Adolf Gorhan.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Dr. F. Bauer<sup>1</sup> und Kadiera<sup>2</sup> erhielten bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Acetaldo durch Reduktion erhaltene Butan-1,3-diol nur geringe Mengen von Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon, dafür aber einen Körper  $C_8H_{14}O$  und einen Körper  $C_{12}H_{20}O$  (Bauer). Daraus entstand die Vermutung, daß diese Kondensationsprodukte aus Normalbutyraldehyd eventuell aus Methyläthylketon durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entstanden sind. Herr Prof. Lieben hat mich aufgefordert, um diese Vermutung zu prüfen, die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Normalbutyraldehyd zu untersuchen.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen unternommen über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Menge auf Normalbutyraldehyd, bei verschiedenen Temperaturen, teils im geschlossenen Glasrohre, teils im Rückflußkühler. Der Normalbutyraldehyd wurde von der Firma Kahlbaum, Berlin, bezogen und war nach dem Verfahren von Lieben-Rossi durch trockene Destillation von butter- und ameisensaurem Kalk hergestellt worden. Die Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure betrug zwischen 8 und 30 Stunden,

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1.

<sup>2</sup> Ebenda, 25, 332.

die Konzentration der Schwefelsäure zwischen 10 und 40%, die Temperatur von 100 bis 200°. Bei allen diesen Versuchen zeigte sich zum Schluß eine geringe Gelbfärbung des Aldehydes, eine geringe Zunahme des Volumens der Schwefelsäure und entsprechende Abnahme desjenigen des Aldehydes.

Die nähere Untersuchung der oberen Flüssigkeitsschichte zeigte, daß in allen Fällen 70 bis 85% des Normalbutyraldehydes unverändert geblieben waren. Außer Normalbutyraldehyd enthielt das Gemisch eine höher siedende Flüssigkeit, welche sich zum Teil mit Wasser überdestillieren ließ und aus einer festen braunschwarzen Substanz von harzartigem Geruche, die sich schon bei einer Temperatur von 90° zu zersetzen begann, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther löslich war und daher nur durch eine Destillation im Vakuum von den übrigen Bestandteilen des Gemisches getrennt werden konnte.

Erhöhung der Temperatur sowie der Konzentration der Schwefelsäure und der Dauer der Einwirkung derselben bewirkten eine Vermehrung des Gehaltes an höher molekularen Stoffen, doch zeigte es sich, daß von einer bestimmten Grenze an fast ausschließlich nur mehr der Gehalt an jenem harzartigen Produkte vermehrt wurde, weshalb schließlich bei weiteren Versuchen folgendes Verfahren eingehalten wurde:

Ein gleich großes Volumen von Normalbutyraldehyd und 16prozentiger Schwefelsäure wurde 20 Stunden auf eine Temperatur von 120° erhitzt. Darauf wurde die spezifisch leichtere Flüssigkeitsschichte von der Schwefelsäure getrennt, mit destilliertem Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat mehrmals gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Normalbutyraldehyd im CO<sub>2</sub>-Strom bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der Rückstand (nach Abdestillieren des Butyraldehydes) betrug etwa 30% des verwendeten Aldehydes und war bräunlich gefärbt. Er wurde unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre unter einem Drucke von 18 *mm* abdestilliert, wodurch eine fast farblose Fraktion (65 bis 67°) und weiterhin eine gelbliche, etwas dickflüssige Fraktion erhalten wurde, die bei neuerlicher Destillation unter 12 *mm* Druck bei 160 bis 165° übergang. Bei der ersten Destillation verblieb ein beträchtlicher harzartiger

Rückstand, während bei der zweiten Destillation, der die höhere Fraktion unterworfen wurde, kein erheblicher Rückstand verblieb.

**Fraktion (65 bis 67°) sub 18 mm.**

Die bei einer Temperatur von 65 bis 67° und bei einem Drucke von 18 mm überdestillierte Flüssigkeit ist fast farblos, dünnflüssig und hat einen nicht unangenehmen Geruch. Dieser Körper destilliert mit Wasser über und kann auch bei normalem Drucke bei einer Temperatur von 173 bis 174° (Barometerstand 750 mm) unzersetzt überdestilliert werden. Die ersten Verbrennungen dieses Körpers ergaben einen Kohlenstoffgehalt, welcher für den Körper  $C_8H_{14}O$ , der vermutet wurde, bedeutend zu gering war. Nachdem er nochmals mit  $BaCO_3$  behandelt, um geringe Mengen Säure zu neutralisieren, getrocknet und destilliert worden war, ergab er folgenden Kohlenstoffgehalt:

- I. 0·1422 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·3926 g  $CO_2$  und 0·1415 g  $H_2O$ .
- II. 0·2084 g Substanz ergaben 0·5772 g  $CO_2$  und 0·2069 g  $H_2O$ .
- III. 0·1776 g Substanz ergaben 0·4410 g  $CO_2$  und 0·1767 g  $H_2O$ .

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_8H_{14}O$
Kohlenstoff . . . . .	75·31	75·54	75·40	76·11
Wasserstoff . . . . .	11·16	11·13	11·13	11·21

Ammoniakalisches Silbernitrat wurde durch Fraktion (65 bis 67°) unter Bildung eines Silberspiegels reduziert und mit Phenylhydrazin entstand ein kristallinischer Niederschlag. Durch die Bromadditionsreaktion erwies sich der Körper als ein ungesättigter. Verwendet wurde bei der quantitativen Bestimmung eine Bromlösung in Chloroform (0·1734 g Brom pro 1  $cm^3$ ) und hiebei folgende Resultate gefunden:

	I.	II.	III.
Substanz . . . . .	0·3572 g	0·2284 g	0·4188 g
Bromlösung zugesetzt . . . . .	2·7 cm <sup>3</sup>	1·8 cm <sup>3</sup>	3·05 cm <sup>3</sup>
Ergibt eine Brommenge von	0·46818 g	0·31212 g	0·52887 g
Auf 126·14 Gewichtsteile, d. i.			
Molekulargewicht enfallen:			
Brom . . . . .	165	172	159
Br <sub>2</sub> . . . . .	159·92	159·92	159·92

Obwohl durch diese Versuche die Molekularformel C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O für den Stoff bereits wahrscheinlich geworden war, insbesondere dadurch, daß der Siedepunkt desselben 173 bis 174° betrug (Barometerstand 750 mm), während Raupenstrauch<sup>1</sup> für den von ihm durch Kondensation von Normalbutyraldehyd mit essigsauerm Natron oder verdünnter Natronlauge dargestellten, ungesättigten Aldehyd den korrigierten Siedepunkt 172·4 bis 173·4° bei einem Barometerstand 741·4 mm fand, wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkt-erniedrigungsmethode mit dem Apparate nach Beckmann vorgenommen. Als Lösungsmittel wurde Benzol benützt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Lösungsmittel . . . . .	14·41 g	14·41 g	14·41 g
Substanz . . . . .	0·0651 g	0·1011 g	0·2084 g
Erniedrigung . . . . .	0·19°	0·27°	0·55°

Das nach der Formel

$$M = \frac{100 K \cdot S}{E \cdot L}$$

berechnete Molekulargewicht . . . . .

118

129

131

Molekulargewicht von C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O 126·14

### Fraktion (160 bis 165°) sub 12 mm Druck.

Die zweite Fraktion war etwas dickflüssig, besaß einen angenehmen, fast esterartigen Geruch, reduzierte ammoniakalisches Silberoxyd unter Bildung eines Silberspiegels und gab mit Phenylhydrazin einen kristallinischen Niederschlag.

<sup>1</sup> Siehe Monatshefte für Chemie, 8, 108.

- I. 0·1235 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·3263 g  $\text{CO}_2$  und 0·1224 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·1024 g Substanz ergaben 0·2709 g  $\text{CO}_2$  und 0·1015 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0·1424 g Substanz ergaben 0·3778 g  $\text{CO}_2$  und 0·1429 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff . . . . .	72·07	72·16	72·37	72·64
Wasserstoff . . . . .	11·11	11·12	11·25	11·21

Auch bei den Verbrennungen dieses Körpers ergaben sich im Anfang etwas zu niedere Kohlenstoffgehalte und erst nach neuerlichem Neutralisieren, Trocknen und Destillieren wurden die angegebenen Werte gefunden. Auch dieser Stoff addierte Brom. Die Reduktion wurde in derselben Weise durchgeführt wie bei der ersten Fraktion, nur wurde die Untersuchung bei diesem Körper dadurch erschwert, daß er beim Zusatz von Brom häufig zu verharzen begann, was sich aus einer Braunfärbung und Geruchsveränderung kund tat. Die Bromadditionen mußten daher bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, wodurch die Einwirkung des Broms und die entsprechende Entfärbung des in Chloroform gelösten Körpers sehr verlangsamt wurde. Die Resultate stimmen daher nicht sehr genau überein, aber es geht aus denselben doch hervor, daß einem Molekulargewicht von  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  eine Bromaddition von 2 Atomen Brom entspricht. Titer 0·1734.

	I.	II.	III.
Substanz . . . . .	0·3564 g	0·2895 g	0·2018 g
Bromlösung zugesetzt . . . . .	1·77 $\text{cm}^3$	1·22 $\text{cm}^3$	0·96 $\text{cm}^3$
Ergibt eine Brommenge von	0·30691 g	0·2115 g	0·16789 g
Auf 198·22 Gewichtsteile, d. i.			
Molekulargewicht entfallen:			
Brom . . . . .	167	144	165
$\text{Br}_2$ . . . . .	159·92	159·92	159·92

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch die Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ausgeführt. Die Resultate stimmen mit einer mit Rücksicht auf das hohe Molekulargewicht hinreichenden Genauigkeit auf den Körper  $C_{12}H_{22}O_2$ .

	I.	II.	III.
Lösungsmittel . . . . .	15·32 g	15·32 g	15·32 g
Substanz . . . . .	0·0763 g	0·1539 g	0·2014 g
Erniedrigung . . . . .	0·14°	0·25°	0·31°

Das nach der Formel

$$M = \frac{100 K \cdot S}{E \cdot L}$$

berechnete Molekulargewicht . . . . .

177

200

212

Molekulargewicht  
von  
 $C_{12}H_{22}O_2$

198·22

Fraktion (160 bis 165°) sub 12 *mm* Druck stellt sich daher höchstwahrscheinlich als ein ungesättigtes Aldol dar.

Anschließend an die Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Normalbutyraldehyd wurde auch ein Versuch unternommen über die Einwirkung der Salzsäure auf diesen Körper und hiebei gefunden, daß rauchende Salzsäure auf den Normalbutyraldehyd gleichfalls kondensierend einwirke. Es wurde in mehreren Proben Normalbutyraldehyd und ein gleiches Volumen rauchender Salzsäure 4 Stunden auf eine Temperatur von 90° im geschlossenen Rohr erhitzt. Hierauf wurde die obere Schichte von der Salzsäure getrennt, mit destilliertem Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat mehrmals gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, der unveränderte Aldehyd abdestilliert und dann die zurückgebliebene Flüssigkeit einer Vakuumdestillation unterzogen. Dabei ging bei einer Temperatur von 65 bis 66° und einem Drucke von 14 *mm* eine Flüssigkeit über. Dieselbe war dünnflüssig und stimmte in ihrem Geruche mit dem bei der Kondensation mit Schwefelsäure entstandenen Aldehyd  $C_8H_{14}O$  überein. Beim Weitererhitzen ging unter Zersetzung ein zweiter Körper über, der bei einer neuerlichen Destillation im Vakuum bei einer Temperatur von 160 bis 162° und einem Drucke von 14 *mm* überging.

Der bei einer Temperatur von 65 bis 66° und einem Drucke von 14 *mm* übergegangene Körper besitzt bei einem Drucke von 765 *mm* den Siedepunkt 174°. Bei der Kondensation des Normalbutyraldehydes mit Salzsäure war die Ausbeute in doppelter Beziehung eine bessere als bei der mit Schwefelsäure, indem erstens mehr des Normalbutyraldehydes kondensierte und zweitens eine geringere Verharzung eintrat.

### Fraktion (65 bis 66°) sub 14 *mm* Druck.

- I. 0·2172 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6029 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2168 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1545 *g* Substanz ergaben 0·4282 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1561 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>3</sub> H <sub>14</sub> O
Kohlenstoff . . . . .	75·70	75·58	76·11
Wasserstoff . . . . .	11·18	11·32	11·21

Die Bromadditionen ergaben: Titer 0·1734.

	I.	II.
Substanz . . . . .	0·1844 <i>g</i>	0·4001 <i>g</i>
Bromlösung zugesetzt . . . . .	1·37 <i>cm</i> <sup>3</sup>	3·005 <i>cm</i> <sup>3</sup>
Ergibt eine Brommenge von . . . . .	0·23772 <i>g</i>	0·52110 <i>g</i>
Auf 126·14 Gewichtsteile, d. i. Molekulargewicht entfallen:		
Brom . . . . .	162·62	164·29
Br <sub>2</sub> . . . . .	159·92	159·92

### Fraktion (160 bis 162°) sub 14 *mm*.

- I. 0·2511 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6658 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2494 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2001 *g* Substanz ergaben 0·5302 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2002 *g* H<sub>2</sub>O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{22}O_2$
Kohlenstoff.....	72·32	72·27	72·64
Wasserstoff .....	11·13	11·20	11·21

#### Bromaddition.

	I.	II.
Substanz.....	0·3955 g	0·3165 g
Bromlösung zugesetzt.....	2·04 $cm^3$	1·6 $cm^3$
Ergibt eine Brommenge von.....	0·35516 g	0·2783 g
Auf 198·22 Gewichtsteile (Molekulargewicht) entfallen:		
Brom.....	178·01	174·31
Br <sub>2</sub> .....	159·92	159·92

Endlich wurde noch ein dritter Versuch unternommen und vollständig reines Normalbutyraldehyd ohne jeden Säurezusatz 8 Stunden am Rückflußkühler bei einer Wasserbadtemperatur von 85 bis 90° erhitzt, wobei fortwährend von oben Kohlensäure in das Kühlrohr geleitet wurde. Bei einer darauffolgenden Destillation ging der größte Teil des Aldehydes bei dem Siedepunkt des Normalbutyraldehydes (78°) über, während 17% des anfangs verwendeten Aldehydes zurückblieben. Das unverändert gebliebene Normalbutyraldehyd wurde nun von neuem 8 Stunden erhitzt, um eine größere Menge höher molekularer Substanzen zu erhalten, da es den Anschein hatte, daß ein einmaliges, langdauerndes Erhitzen das Entstehen des harzartigen Körpers begünstige.

Die Kondensationsprodukte wurden hierauf mit Calciumchlorid getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterzogen. Der Verlauf derselben führte zu denselben Resultaten, wie bei den beiden vorher beschriebenen Kondensationen: erste Fraktion 67° bei einem Drucke von 13  $mm$  oder 174° bei einem Barometerstand von 774  $mm$ . Die höhere Fraktion, nochmals destilliert, ging bei 160 bis 164° unter einem Drucke von 12  $mm$  über. Die beiden Körper erwiesen sich außerdem als



Aldehyde durch die Reaktionen mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Phenylhydrazin.

**Fraktion (67°) 13 mm.**

- I. 0·1664 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·4623 g CO<sub>2</sub> und 0·1666 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2155 g Substanz ergaben 0·5965 g CO<sub>2</sub> und 0·2134 g H<sub>2</sub>O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O
Kohlenstoff . . . . .	75·78	75·49	76·11
Wasserstoff . . . . .	11·15	11·10	11·21

**Bromaddition.**

	I.	II.
Substanz . . . . .	0·3432 g	0·4472 g
Bromlösung zugesetzt . . . . .	2·6 cm <sup>3</sup>	3·4 cm <sup>3</sup>
Ergibt eine Brommenge von . . . . .	0·45448 g	0·5921 g
Auf 126·14 Gewichtsteile entfallen:		
Brom . . . . .	167·04	166·71
Br <sub>2</sub> . . . . .	159·92	159·92

**Fraktion (160 bis 162°) sub 12 mm.**

- I. 0·1924 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·5114 g CO<sub>2</sub> und 0·1913 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2266 g Substanz ergaben 0·6005 g CO<sub>2</sub> und 0·2270 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Kohlenstoff . . . . .	72·50	72·28	72·64
Wasserstoff . . . . .	11·15	11·23	11·21

## Bromaddition.

	I.	II.
Substanz.....	0·2783 g	0·2911 g
Bromlösung zugesetzt.....	1·36 cm <sup>3</sup>	1·44 cm <sup>3</sup>
Ergibt eine Brommenge von.....	0·23742 g	0·25046 g
Auf 198·22 Gewichtsteile entfallen:		
Brom.....	169·11	170·55
Br <sub>2</sub> .....	159·92	159·92

Vorstehende Arbeit hat zu dem Resultate geführt, daß Normalbutyraldehyd durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit rauchender Salzsäure oder auch durch bloßes anhaltendes Kochen Kondensation erleidet, wobei der ungesättigte Aldehyd C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O und ein gleichfalls ungesättigter Aldehyd C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, der aus der aldolartigen Kondensation von C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O mit Butyraldehyd hervorgehen mag, erhalten werden. Der Körper C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O ist identisch mit dem von Raupenstrauch durch Einwirkung von Natriumacetatlösung oder von verdünnter Natronlauge auf Normalbutyraldehyd erhaltenen Kondensationsprodukt sowie mit dem ungesättigten Aldehyd C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, den kürzlich F. Bauer und V. Kadiera durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol gewonnen haben. Damit ist auch die Erklärung dafür gegeben, warum bei der oben ausgeführten Reaktion, bei der die Bildung von Normalbutyraldehyd und von Methyläthylketon nach Lieben zu erwarten war, nur wenig Normalbutyraldehyd und an seiner Stelle das Kondensationsprodukt C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O erhalten wurde.

Zum Schluß erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, das sie meiner Arbeit jederzeit entgegen brachten.