

Über die Darstellung des dem Äthoxylacetaldehyd entsprechenden Aldoles

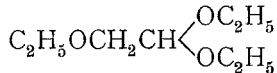
von

Walter Fried.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Vor einigen Jahren machte im Auftrage des Herrn Hofrates Lieben Herr Dr. Leiser am hiesigen chemischen Laboratorium den Versuch, aus dem von Lieben dargestellten Äthoxylacetal



durch Abspaltung von Alkohol einen Aldehyd darzustellen, und es gelang ihm auch wirklich, den Äthoxylacetaldehyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CHO}$ in wässriger Lösung zu erhalten.¹

Herr Prof. Lieben forderte nun mich auf, Kondensationen mit diesem Körper vorzunehmen, wie sie ähnlich schon im Vorjahre Herr Klüger durchgeführt hatte.² Zu diesem Behufe galten zunächst meine Bemühungen der Reindarstellung des Äthoxylacetaldehydes, die ich gemeinsam mit den Herren Eissler und Pollak versuchte, welche sich zu gleicher Zeit auch mit diesem Körper näher zu befassen hatten.³ Zur Bereitung des Äthoxylacetals aus dem Chloracetal verwendeten wir statt der modifizierten Methode von Klüger die ältere von Lieben,⁴ die uns viel bessere Ausbeuten lieferte,

¹ Monatshefte für Chemie, 26, p. 883, Anmerkung.

² Ebenda, 26, p. 879 bis 890.

³ Ebenda, 27, p. 1129 ff.

⁴ Ann. d. Chem. u. Pharm., 146, p. 180 ff.

und, da uns auch die Reindarstellung des Aldehydes nach Klüger nicht gut gelang, so griffen wir für unsere Kondensationen auf die von Leiser zuerst bereitete wässrige Lösung des Äthoxylacetaldehydes zurück.

Darstellung des Äthoxylacetaldehydes in wässriger Lösung.

Um wenigstens eine einigermaßen konzentrierte Lösung des Äthoxylacetaldehydes zu erhalten, war ich zunächst bemüht, nicht mehr Wasser als nötig zur Zerlegung des Äthoxylacetals zu nehmen. Nach mehrfachen Experimenten wurde gefunden, daß bei einer Wassermenge, die dreimal so groß ist wie die Menge des Äthoxylacetals, die Reaktion noch glatt von statten gehe. Verwendet man weniger Wasser, so gelingt die Zerlegung entweder gar nicht oder es tritt Braunfärbung und Verharzung der Lösung ein.

Es wurden 30 g Äthoxylacetal mit 90 g Wasser versetzt und dann noch dazu an einem Glasstabe ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Zuerst bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, da das Äthoxylacetal in Wasser so gut wie unlöslich ist. Nun wurde auf dem Drahtnetze unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt und zugleich ein schwacher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geschickt, um vor allem eine Oxydation des Aldehydes durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern, dann auch um stoßweises Sieden, wie es gerne bei zwei übereinander gelagerten Flüssigkeitsschichten auftritt, unmöglich zu machen. Dadurch wurde eine regelmäßige kontinuierliche Wirkung erzielt, die sich durch das Verschwinden des oben schwimmenden Acetals kenntlich machte. Nach einer halben Stunde war die Reaktion gewöhnlich beendet. Dann wurde die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat abgestumpft. Um die Lösung möglichst zu konzentrieren, versuchte ich durch Ausfrieren das Wasser von dem Aldehyde zu trennen. Ohne wesentliche Verluste konnte man auf diese Weise die Lösung auf ihr halbes Volumen einengen. Ging ich jedoch weiter, suchte ich das ganze Wasser als Eis zu entfernen und durch Ausäthern daraus den Aldehyd zu gewinnen, so betrug dessen Ausbeute kaum ein Zehntel der berechneten.

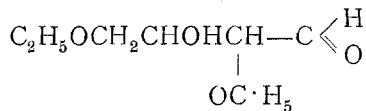
Versuch einer Kondensation des Äthoxylacetaldehydes mit Isobutyraldehyd.

Zunächst machte mir nun Herr Hofrat Lieben den Vorschlag, eine Kondensation des Äthoxylacetaldehydes mit Isobutyraldehyd durchzuführen. Ich versetzte die von 30 g Äthoxylacetal bereitete und durch Ausfrieren auf das halbe Volumen eingeeengte Lösung mit der berechneten äquivalenten Menge von 14 g Isobutyraldehyd. Dann wurden 15 g Pottasche eingetragen, das Gemenge drei Tage geschüttelt, hienach das gebildete Aldol ausgeäthert und schließlich dieses einer Vakuumdestillation unterworfen. Ich erhielt dabei eine Hauptfraktion, die unter 18 *mm* Druck von 112 bis 115° überging. Wie jedoch die Verbrennungsergebnisse zeigten, war sie kein reines Kondensationsprodukt des Äthoxylacetaldehydes mit Isobutyraldehyd, sondern ein Gemisch desselben mit dem Aldol des Äthoxylacetaldehydes, da die Siedepunkte beider Körper allzu nahe nebeneinander zu liegen scheinen. Eine höhere Fraktion von 160 bis 250° bekam ich beim Erhitzen mit der bloßen Flamme des Bunsenbrenners. Gleichzeitig bildete sich ein weißer Rauch, der auf Zersetzung des Destillationsproduktes hindeutete. Auch ein nochmaliges Fraktionieren ergab keinen konstanten Siedepunkt; es scheint sich hier um ein höheres Kondensationsprodukt der beiden Aldehyde zu handeln. Nach diesen Versuchen, die unter anderem darauf hindeuteten, daß sich das Aldol des Äthoxylacetaldehydes sehr leicht bilde, erteilte mir Hofrat Lieben den Rat, mich mit der Darstellung dieses letzteren Körpers zu befassen.

Darstellung des Aldoles aus Äthoxylacetaldehyd.

Zu diesem Behufe versetzte ich die aus 25 g Äthoxylacetal wie oben gewonnene und konzentrierte Lösung des Äthoxylacetaldehydes unter Eiskühlung allmählich mit 8 g entwässertem Kaliumcarbonat. Eine deutliche Reaktion trat dabei niemals sofort ein, manchmal eine ganz schwache Gelbfärbung; dann ließ ich zwei Tage stehen und schüttelte noch zirka

einen Tag mit Hilfe der Schüttelmaschine, bis die sich oben abscheidende gelbe Aldolschichte nicht mehr an Volumen zunahm. Bezüglich der Temperatur, bei welcher die Reaktion am besten vor sich geht, ist zu bemerken, daß es zwar vorteilhaft ist, anfangs unter Eiskühlung zu arbeiten, um ein Erwärmen beim Auflösen der Pottasche zu verhindern, daß jedoch die Reaktion am günstigsten in dem Temperaturintervall von 5 bis 15° verläuft. Bei höherer Temperatur scheiden sich an Stelle des leichteren Aldols ölige Tropfen am Grunde der Lösung aus, die bei der Fraktionierung im Vakuum zuerst ein wenig einer dünnen Flüssigkeit von nicht konstantem Siedepunkt gaben, während der ganze übrige Rest verharzte. Bei tiefer Temperatur dauerte es längere Zeit, bis sich überhaupt eine deutliche Reaktion zeigte. Das unter den im vorhergehenden angegebenen Bedingungen als Ölschichte an der Oberfläche abgeschiedene Aldol wurde nun von Äther aufgenommen, dann noch die wässerige Lösung einige Male mit Äther behandelt, um auch den noch gelösten Rest des Aldols zu gewinnen. Dann wurde der ätherische Auszug mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, durch Destillation im Wasserbade der Äther und der bei der Zerlegung des Acetals entstandene Alkohol entfernt und schließlich die zurückbleibende Flüssigkeit einer Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Bei beiden Destillationen erwies es sich als wichtig, Kohlendioxyd durch die Apparate durchzuleiten, da das Aldol in der Wärme sehr oxydabel ist. Ich erhielt auf diese Weise, abgesehen von einem unbedeutenden Vorlauf, nur eine einzige Fraktion, ungefähr 6 g, die unter einem Drucke von 18 *mm* zwischen 115 und 117° übergang und als Äthoxylacetal, präziser ausgedrückt: Acetal, aldol (2, 4-Diäthoxyl) oder Butan-1-al-3-ol (2, 4-Diäthoxyl) von der Formel



identifiziert wurde. Dasselbe war eine dünne wasserhelle Flüssigkeit, welche erst nach Wochen, ähnlich den meisten Aldolen, eine zähere Konsistenz annahm. Das Vorhandensein

einer $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ -Gruppe im Molekül ließ sich leicht durch Aldehydreaktionen nachweisen. Ammoniakalische Silberlösung gab beim Erwärmen mit einem Tropfen der Substanz einen Silber Spiegel; eine durch Schwefeldioxyde entfärbte Fuchsinlösung erhielt wieder ihre rote Farbe zurück.

Die Verbrennungsanalyse lieferte Resultate, welche die obige Formel bestätigten.

I. 0·1133 g Substanz gaben 0·2248 g CO_2 und 0·0921 g H_2O .

II. 0·1461 g Substanz gaben 0·291 g CO_2 und 0·1203 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$
	I.	II.	
C	54·13	54·32	54·54
H	9·03	9·15	9·09
O	36·84	36·53	36·36

Diese Elementaranalysen lassen erkennen, daß der Körper ein Kondensationsprodukt des ursprünglich vorhandenen Äthoxylacetaldehydes ist und, obwohl man es von vorneherein als wahrscheinlich ansehen konnte, daß bloß zwei Moleküle zusammengetreten seien, so war es, um dies zu bestätigen, doch notwendig, das Molekulargewicht zu bestimmen. Da das Aldol sich nur im Vakuum ohne Zersetzung in den Dampfzustand überführen ließ, verwendete ich hiezuhin das Verfahren von Bleier und Kohn.¹ Dabei gebrauchte ich mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Aldols Anilin als Heizflüssigkeit und arbeitete bei einem Druck von 14 mm. Das Molekulargewicht berechnet sich nach Bleier und Kohn aus der Formel

$M = K \frac{q}{p}$, wo q das Gewicht der Substanz in Milligrammen, p die nach deren Verdampfen hervorgerufene Druckänderung, ausgedrückt in Millimetern Paraffinöl, ist. Die Konstante K

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 505 und 909.

betrug für unseren Apparat für siedendes Anilin (183°)
 $K = 1060$.

Es wurden gefunden:

q	p	M
28.5 mg	179 mm	168.4
22.1	138	170.5

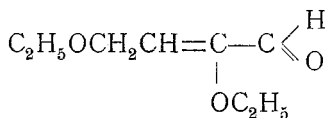
Die gefundenen Zahlen stimmten also mit dem für $C_8H_{16}O_4$ berechneten Wert $M = 176$ nahezu überein. Eine Bestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein zweier Äthoxylreste. 0.315 g ÄthoxylacetaldoI gaben 0.794 g Jodsilber. Theoretisch sollte man, wenn auf ein Molekül Aldol zwei Äthoxylgruppen, das heißt auch zwei Moleküle Jodsilber, kommen, 0.8379 g erhalten. Die Formel



wird also in jeder Hinsicht bestätigt.

Darstellung des ungesättigten Aldehydes.

Die oben festgestellte Konstitution machte es wahrscheinlich, daß sich aus dem Aldol durch Wasserabspaltung ein ungesättigter Aldehyd von der Formel



gewinnen lassen werde, den man als einen Crotonaldehyd auffassen kann, in dem sowohl an dem α - als auch an dem γ -Kohlenstoffatom je ein Wasserstoff durch die Äthoxylgruppe substituiert ist. Ich versuchte daraufhin die Darstellung dieses Körpers. Es wurden 6 g Aldol mit 5 g entwässertem Natriumacetat in einem Kölbchen zusammengebracht, dann unter Rückflußkühlung 3 Stunden im Ölbad auf 120 bis 130° erhitzt. Dabei mußte ein Kohlendioxydstrom durchgeleitet werden, um

eine Oxydation des erhitzten Aldehydes durch die Luft unmöglich zu machen. Dann wurde der flüchtige Teil des Produktes vorsichtig im Ölbade herausdestilliert und fraktioniert. Eine niedrigere Fraktion bei 110° gab bei der Analyse Werte, die auf eine verunreinigte Substanz schließen ließen. Dagegen stimmten die bei der Verbrennung der bei 148° übergehenden Fraktion gefundenen Zahlen für den gesuchten ungesättigten Aldehyd.

0·1319 g Substanz gaben 0·2927 g CO_2 und 0·1018 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$
C	60·52	60·76
H	8·58	8·63
O	30·90	30·61

Derselbe war eine Flüssigkeit von sehr scharfem Geruch und gab, mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, einen Silberspiegel, wodurch der Charakter eines Aldehydes nachgewiesen war.

Die doppelte Bindung, die bei der Wasserabspaltung entstanden war, wurde durch Bromaddition zuerst qualitativ, dann quantitativ bestimmt. Zu diesem Behufe wurde der ungesättigte Aldehyd in Äther gelöst und mit einer ätherischen Bromlösung versetzt, die 0·008 g Brom im Kubikzentimeter enthielt, also ungefähr $\frac{1}{10}$ normal war. Die Entfärbung trat immer erst nach einigen Minuten ein, doch ließ sich ganz gut das Ende der Reaktion beobachten. 0·176 g Aldehyd addierten Brom von $21\cdot9\text{ cm}^3$ Lösung, das entspricht 0·176 g Brom, woraus sich für ein Molekül des ungesättigten Körpers 1·97 Atome Brom, also ungefähr zwei Brom berechnen; es ist somit nur eine doppelte Bindung vorhanden, wodurch auch die Konstitution des ungesättigten Aldehydes bestimmt war.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden ließ, meinen tiefstgefühlten Dank auszudrücken. Gleichzeitig nehme ich auch Veranlassung, Herrn Prof. Dr. Pomeranz sowie auch Herrn Dr. Leiser an dieser Stelle für ihre lebenswürdigen Ratschläge bestens zu danken.
