

Über die Kondensation von Äthylmethylacrolein mit Isobutyraldehyd

von

Wilhelm Morawetz.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. November 1904.)

Das Äthylmethylacrolein wurde sowohl nach der von Lieben und Zeisel¹ angegebenen Methode durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Natriumacetat in Bombenröhren, als auch nach dem Verfahren von Hoppe² dargestellt, welcher Propionaldehyd mit sehr verdünntem Natron schüttelte. Bei der Behandlung mit Natron geht die Kondensation leicht weiter unter Bildung harziger Produkte, wodurch die Ausbeute verschlechtert wird, während die Kondensation mit Natriumacetat nahezu reines Produkt in sehr guter Ausbeute liefert. Daher wurde für die Darstellung weiterer Mengen von Äthylmethylacrolein letzterer Methode der Vorzug gegeben.

Der Isobutyraldehyd wurde wie gewöhnlich durch Oxydation von Isobutylalkohol dargestellt und durch Polymerisation gereinigt.

Kondensation.

Bei Kondensationsversuchen mit Aldehyden, die über ein α H-Atom verfügen, speziell mit Isobutyraldehyd, unter Einwirkung von alkoholischem Kali wurde die Erfahrung gemacht,

¹ Monatshefte für Chemie (1883), p. 16.

² Ebenda (1888), p. 637.

daß fast immer drei Aldehydmoleküle in der Weise miteinander reagieren, daß zwei Aldehydmoleküle ein Glykol bilden, während das dritte zur Säure oxydiert wird. Mit Rücksicht auf diese Erfahrungstatsache (von der allerdings Ausnahmen bekannt sind) schien es von vorneherein wahrscheinlich, daß auch im vorliegenden Falle die Reaktion unter gleichen Bedingungen denselben Verlauf nehmen werde.

Die beiden Aldehyde wurden daher im molekularen Verhältnis 1 : 2 (ein Molekül Äthylmethylacrolein auf zwei Moleküle Isobutyraldehyd) gemischt und allmählich mit der auf ein Molekül Isobuttersäure berechneten Menge alkoholischen Kalis in 8prozentiger Lösung versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Nach 16stündigem Stehen wurde mit Kohlensäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert (wobei unveränderter Isobutyraldehyd mit überging) und das zurückgebliebene, rotgefärbte Kondensationsprodukt mit Wasser versetzt, wobei sich ein dunkelgefärbtes Öl auf der Oberfläche des Wassers absetzte. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser (um die Kalisalze von den neutralen Reaktionsprodukten zu trennen) mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine dicke rote Maße zurück, welche der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Nach einem unbedeutenden Vorlauf ging bei 11 *mm* zwischen 130 und 140° ein dickflüssiges gelbes Öl über, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Als Destillationsrückstand blieb eine dunkelgefärbte, harzige Masse zurück. Bei der Elementaranalyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

- I. 0·181 g Substanz ergaben 0·4682 g CO₂ und 0·1701 g H₂O.
 II. 0·1575 g Substanz ergaben 0·4065 g CO₂ und 0·1482 g H₂O.

In 100 Teilen sind daher enthalten:

| | Gefunden | | Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ |
|-------------|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 70·54 | 70·41 | 70·59 |
| H | 10·44 | 10·46 | 10·59 |

Der Körper reduziert ammoniakalische Silberlösung. Diese Reaktion im Verein mit dem Ergebnis der Elementaranalyse ließ das Kondensationsprodukt als das Aldol aus den beiden Aldehyden erscheinen, was durch die weiteren Versuche auch bewiesen wurde. In Übereinstimmung mit diesem Kondensationsverlauf steht auch, daß einerseits, wie oben erwähnt, unveränderter Isobutyraldehyd zurückerhalten wurde, andererseits in der wässerigen Lösung, welche die Alkalisalze der bei der Kondensation entstandenen Säuren enthalten mußte, Isobuttersäure nur in ganz geringer Menge gefunden wurde.

Oxim des Aldols.

5 g Aldol wurden in 100 g Alkohol gelöst und die auf $1\frac{1}{2}$ Moleküle Aldol berechnete Menge Hydroxylamin hinzugefügt, welches durch Soda aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt worden war. Nach längerem Stehen wurde 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol zum größeren Teil abdestilliert, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung lieferte nach dem Abdunsten des Äthers ein dickes gelbes Öl, welches nicht kristallisierte und im Vakuum (sub 18 mm) zwischen 160 und 170° siedete. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·226 g Oxim lieferten 0·5362 g CO₂ und 0·2073 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ |
|---------|----------|--|
| C | 64·71 | 64·87 |
| H | 10·19 | 10·27 |

Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas wurden in 0·2047 g Oxim 0·015141 g N gefunden.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ |
|---------|----------|--|
| N | 7·35 | 7·56 |

Molekulargewichtsbestimmung und Bromaddition.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode von Beckmann mit Benzol als Gefriermittel bestimmt.

0·3840 g Substanz wurden in 17·21 g Benzol gelöst und verursachten eine Depression um 0·683° C. Aus diesen Daten berechnet sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = \frac{100 \times \text{Substanz} \times \text{Konstante}}{\text{Benzol} \times \text{Depression}} \quad (\text{Konstante} = 50 \cdot 5)$$

zu 165, eine Zahl, welche mit dem einfachen Molekulargewicht, wie es sich aus der Elementaranalyse ergibt (170), gut übereinstimmt. Da sich das Aldol Brom gegenüber als ungesättigt erwies, wurde eine quantitative Bromaddition vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde das Aldol in alkoholfreiem Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einer Chloroformbromlösung von bekanntem Gehalt aus einer Burette bis zur bleibenden Braunfärbung tropfenweise versetzt. 0·213 g Aldol addierten 0·197 g Brom, also 2 Atome.

Acetylierung.

Zur Konstatierung der alkoholischen Hydroxylgruppe wurden 5 g Aldol mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch infolge starker Verharzung fast schwarz färbte. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde ausgeäthert und der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand im Vakuum zu destillieren versucht. Es konnte kein einheitlicher Siedepunkt erzielt werden und im Kühlrohr trat Wasser auf. Da dieses Verhalten möglicherweise in einer Zersetzung seinen Grund haben konnte, wurde das Rohprodukt analysiert:

0·1921 g Substanz ergaben 0·4798 g CO₂ und 0·161 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₃ |
|---------|----------|---|
| C | 68·12 | 67·92 |
| H | 9·3 | 9·43 |

Reduktionsversuche.

Es wurden vier Versuche gemacht, durch Reduktion vom Aldol zum Glykol zu kommen:

1. mit Aluminiumamalgam,
2. mit Natriumamalgam,
3. mit Natrium in Alkohol,
4. Natrium in siedendem Alkohol.

Keiner der vier Reduktionsversuche führte zum Ziele, obwohl alle Vorsichtsmaßregeln angewendet wurden sowohl bezüglich der Reinheit des zu reduzierenden Aldols und der angewandten Reduktionsmittel als auch hinsichtlich der Empfindlichkeit der Aldole gegen freies Alkali.

Oxydation.

5 g Aldol wurden in wässriger Suspension mit einem Überschuß von Silberoxyd zwei Tage am Wasserbad erhitzt. Dann wurde heiß filtriert und der im Kolben befindliche Schlamm von Silberoxyd mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum über H_2SO_4 unter Lichtabschluß eingedampft. Dabei fiel das Silbersalz der erwarteten Oxysäure in glänzenden Blättchen aus. Die Kristalle wurden nochmals in heißem Wasser gelöst und umkristallisiert. Das reine Produkt wurde der Analyse unterworfen:

0·9735 g Silbersalz lieferten 1·4528 g CO_2 und 0·4977 g H_2O .

In 100 Teilen:

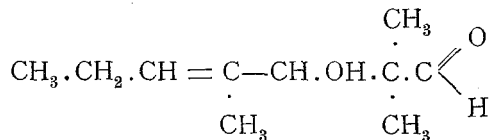
| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Ag$ |
|-------------|----------|--------------------------------------|
| C | 40·7 | 40·95 |
| H | 5·67 | 5·81 |

Das metallische Silber wurde im Schiffchen zurückgewogen. Das Gewicht war 0·3578 g.

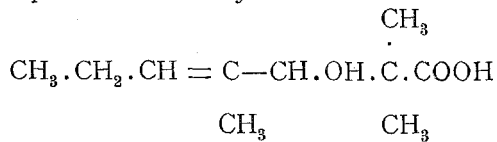
In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Ag$ |
|--------------|----------|--------------------------------------|
| Ag | 36·7 | 36·86 |

Dem Aldol der beiden Aldehyde dürfte höchst wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zukommen:



Dementsprechend der Oxysäure:



Ich erlaube mir, Herrn Hofrat Prof. Lieben und Herrn Prof. Pomeranz für die Förderung meiner Arbeit an dieser Stelle wärmstens zu danken.
