

Kondensation von Tiglinaldehyd mit Aceton

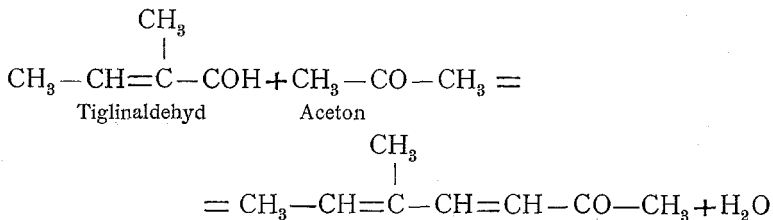
von

Dr. Fritz Dautwitz.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1906.)

Zweck der vorliegenden Untersuchung war, durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Aceton ein ungesättigtes Keton darzustellen von nachstehender Konstitutionsformel:



Der Tiglinaldehyd wurde nach dem Verfahren, das Lieben und Zeisel in ihrer Arbeit: »Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate«, Monatshefte 7, p. 54, angegeben haben, durch Erhitzen eines Gemisches von Acet- und Propionaldehyd mit Natriumacetatlösung gewonnen. Die Synthese des Ketons aus dem Tiglinaldehyd und Aceton führte ich nun in nachstehender Weise aus.

Ein Gemisch von 75 g Tiglinaldehyd, 120 g Aceton und 300 cm³ Wasser wurde mit 20 cm³ einer zehnpromzentigen NaOH-Lösung versetzt und vierzig Stunden lang in der Schüttelmaschine bei einer Temperatur von 5 bis 10° C. geschüttelt. Das Reaktionsprodukt, welches eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit darstellt, wurde von der wässrigen Schicht getrennt, letztere mit Kohlensäure gesättigt und der

Destillation unterworfen. Das im Destillat sich abscheidende Öl wurde mit dem ersteren vereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde nun mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hierauf im Vakuum bei 12 bis 14 *mm* Druck der fraktionierten Destillation unterworfen. Ich erhielt drei Fraktionen: etwa 10 g einer bei 91° C. siedenden Flüssigkeit, eine zweite, welche die Hauptmenge bildet, 41 g ging bei 12 *mm* Druck fast konstant bei 92 bis 93° C. über; der Rest, etwa 5 g, hatte einen höheren Siedepunkt. Im Destillationskolben blieb eine beträchtliche Menge einer harzartigen, braunen Masse zurück, auf deren Untersuchung ich, da sie sich weder destillieren noch aus verschiedenen Lösungsmitteln in kristallinische Form bringen ließ, verzichten mußte.

Die Hauptfraktion stellt nach nochmaligem Destillieren im luftverdünnten Raume eine farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche im Licht, namentlich bei Luftzutritt sich in kurzer Zeit in eine braungelb gefärbte harzartige Masse verwandelt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich die Substanz. Für die Analyse und Dampfdichtebestimmung wurde das im Vakuum frisch destillierte Produkt verwendet.

- I. 0·2529 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7126 g CO₂ und 0·2199 g H₂O;
 II. 0·1439 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4082 g CO₂ und 0·1201 g H₂O; daraus ergeben sich in 100 Teilen Substanz:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₈ H ₁₂ O
C	76·85	77·29	77·42
H	9·70	9·27	9·63

Die Molekulargröße der Substanz wurde durch Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn ermittelt.

- I. 0·0252 g Substanz erzeugten einen Überdruck von 19·7 *mm*.
 II. 0·0344 g Substanz erzeugten einen Überdruck von 28·0 *mm*.

Als Konstante, bezogen auf Naphthalin, gilt für beide Bestimmungen 975·5.

Daraus ergeben sich nun folgende Werte:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_8H_{12}O$
124·7	121·6	124

Das Keton zieht an der Luft sehr rasch Sauerstoff an; daher gaben Analysen des Körpers, wenn er einige Zeit in nicht sehr sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurde, bei der Verbrennung schlecht stimmende Werte (es wurde immer zu wenig C und H gefunden).

Das Keton addiert sehr leicht Brom. Ein quantitativer Bromadditionsversuch zeigte, daß der Körper, wie aus der oben angeführten Strukturformel zu ersehen ist, zwei doppelte Bindungen enthält und daher vier Atome Brom addiert.

0·6654 g Substanz, in Schwefelkohlenstoff gelöst, verbrauchen 1·70585 g Br, während die Theorie 1·717 g Br verlangt. Das Bromadditionsprodukt wurde nicht weiter untersucht, da es sich nach Abdunsten des Lösungsmittels unter Entwicklung von Bromwasserstoff in eine schwarze Masse verwandelt.

Oxim des Ketons.

Zur Darstellung des Oxims wurden 12 g Keton mit 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 cm^3 zehnpromentiger Natronlauge versetzt und das Gemisch unter häufigem Umschütteln durch 24 Stunden sich selbst überlassen. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst mit Kohlensäure gesättigt, hierauf mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dickflüssiges, fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl zurück, welches bei der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 13 mm zwischen 140 bis 141° C. konstant überging. Das Destillat stellt eine farblose, dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar von eigentümlich aromatischem Geruch; sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einer kristallinen weißen Masse. Behufs Reinigung wurde aus Petroläther umkristallisiert. Das so erhaltene Oxim schmilzt bei 71° C., die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

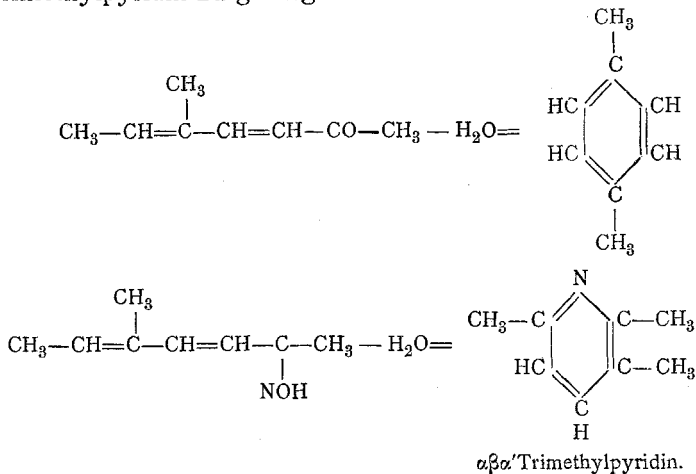
0·1934 g Substanz lieferten bei der Verbrennungsanalyse
0·4865 g CO₂ und 0·1593 g H₂O.

0·4919 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach
Kjeldahl so viel Ammoniak, daß zur Neutralisation des
letzteren 34·1 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Säure benötigt wurden;
dies entspricht 0·0477 g Stickstoff.

In 100 Teilen der Substanz:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₃ NO
C	68·61	69·06
H	9·15	9·35
N	9·75	10·07

Aus dem beschriebenen Keton und aus seinem Oxim hoffte
ich durch Ringschluß zu einem Dimethylbenzol, respektive
Trimethylpyridin zu gelangen:



Trotz wiederholter Versuche mit Anwendung wasserent-
ziehender Agenzien gelang es mir nicht, diese beiden Körper
darzustellen.

Es erübrigt mir zum Schlusse die angenehme Pflicht,
Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz, unter dessen Leitung ich die
vorstehenden Untersuchungen ausgeführt habe, meinen
wärmsten und verbindlichsten Dank abzustatten.