

Studien über den Trimethylacetaldehyd

I. Mitteilung

Von

Adolf Franke und Hermann Hinterberger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Bekanntlich unterscheidet sich der Benzaldehyd — und auch die zyklischen Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds (Anisaldehyd, Furfurol u. dgl) — von den Fettaldehyden in einigen Reaktionen ganz wesentlich. So kann der Benzaldehyd im Gegensatz zu den Fettaldehyden nicht zum Paraldehyd polymerisiert werden; mit konz. Alkalien gibt er Benzylalkohol und Benzoesäure (Cannizzaro'sche Reaktion) und mit geringen Mengen Cyankali in alkoholischer Lösung Benzoin (Benzoinkondensation). Bei den Fettaldehyden tritt die Cannizzaro'sche Reaktion gewöhnlich nur dann ein, wenn die Aldehydgruppe an Wasserstoff, wie beim Formaldehyd, oder mit einem C-Atom in Bindung steht, an das direkt kein Wasserstoff gebunden ist, wie beim α -Oxyisobutyraldehyd, der in Oxyisobuttersäure und Isobutylenglykol gespalten wird.¹ Es tritt diese Reaktion bei anderen Fettaldehyden nur in untergeordneter Weise ein, da viel rascher Aldolkondensation erfolgt. Die Benzoinkondensation dagegen ist bisnun ein Spezifikum der aromatischen Aldehyde und bei den Fettaldehyden noch nicht beobachtet worden. Auch beim Bestrahlen mit der Quarzquecksilberlampe zeigt der Benzaldehyd ein Verhalten, welches von dem der Fettaldehyde völlig verschieden ist. Während die letzteren hierbei glatt in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff zerfallen, spaltet der Benzaldehyd kein Kohlenoxyd ab.²

Es erschien nun nicht uninteressant, diese Reaktionen (Polymerisation, Cannizzaro'sche Reaktion, Benzoinkondensation und Verhalten bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht) an einem aliphatischen Aldehyd zu studieren, der die Aldehydgruppe analog den

¹ Franke, M., 21, 1122.

² Franke, M., 34, 797.

zyklischen Aldehyden vom Typus des Benzaldehydes an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden enthält, wie es beim Trimethylacetaldehyd der Fall ist.

Von diesem Aldehyd ist sehr wenig bekannt, da eine geeignete Darstellungsmethode bisher fehlte. Es war nun die erste Aufgabe, nach einer solchen zu suchen und, wie nachstehende Zeilen zeigen werden, ist es jetzt möglich, den Trimethylacetaldehyd in beliebigen Mengen darzustellen.

Tissier¹ erhielt bei der Reduktion von Trimethylacetylchlorid durch Natriumamalgam den Trimethylacetaldehyd in sehr schlechter Ausbeute. Bouveault² stellte den Aldehyd durch Anwendung der Grignard'schen Reaktion aus dem Tertiärbutylchlorid und Ameisensäuremethylester dar, erhielt aber ebenfalls von dem zu erwartenden Körper nur sehr geringe Mengen neben dem primären Alkohol $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Vom Aldehyd stellte er das Semicarbazon (F. P. 192°) dar. Der Versuch, den Aldehyd durch Glühen eines Gemenges von ameisensaurem und trimethylelessigsäurem Barium,³ beziehungsweise Calcium⁴ darzustellen, lieferte ebenfalls zu geringe Ausbeuten.

Samec⁵ versuchte den Trimethylacetaldehyd durch Oxydation des Tertiärbutylcarbinols mit Bichromatlösung darzustellen, konnte aber das Carbinol nur mit höchstens 4% Ausbeute aus tertiärem Butylbromid und Paraformaldehyd durch Anwendung der Grignard'schen Reaktion erhalten. Aus dem Oxydationsgemisch isolierte er neben dem Aldehyd (45%) Methylisopropylketon, unverändertes Carbinol und Trimethylelessigsäure-trimethyläthylester. Das Auftreten des Methylisopropylketons führt Samec auf eine Umlagerung im Molekül des Trimethylacetaldehyds zurück. So hat auch Schindler⁶ beim Versuche, den Aldehyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethyläthylidenmilchsäure darzustellen, statt des erwarteten Aldehyds nur das isomere Keton erhalten.

Wir stellten den Trimethylacetaldehyd durch Dehydrierung des Tertiärbutylcarbinols unter Anwendung der pyrogenetischen Kontaktreaktionen organischer Verbindungen⁷ dar.

Darstellung des Tertiärbutylcarbinols.

Als Ausgangsmaterial im weiteren Sinne diente der Isobutylalkohol vom Siedepunkte 106 bis 108°, der beim Durchleiten durch

¹ Tissier, C. r., 112, 1065 bis 1068.

² Bouveault, C. r., 138, 1108.

³ Tissier, A. chim., (6) 29, 353.

⁴ Friedel und Silva, C. r., 77, 51.

⁵ Samec, A., 351, 255; Bezüglich einer Darstellung des Trimethylacetaldehydes aus Trimethylbrenztraubensäure, beziehungsweise Trimethylmilchsäure siehe: Richard, A. chim. et phys., 8, 21, 371, 394.

⁶ Schindler, M., 13, 647.

⁷ M., 43, 56.

ein mit Messingspänen gefülltes Messingrohr in CO_2 -Atmosphäre bei Dunkelrotglut (500 bis 550°) kontaktpyrogenetisch Isobutylaldehyd, und zwar in einer Ausbeute von 75%, wenn frische Messingspäne verwendet wurden, ergab.

Der auf diese Weise erhaltene Isobutylaldehyd (1 Mol) wurde durch Kondensation mit Formaldehyd (2 Mole)¹ und alkoholischem Kali in 2, 2-Dimethylpropan 1, 3-Diol übergeführt. Das Glykol konnte so in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Dieses Glykol² wurde nun durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure unter Druck in das Propanol-1, Dimethyl-2, Brom-3 übergeführt. Hierbei konnte die l. c. gemachte Beobachtung, daß auch bei Anwendung eines zehnfachen Überschusses an Bromwasserstoffsäure die Bromierung bei der Bildung des Bromhydrins stehen bleibt, vollauf bestätigt werden. Die durchschnittliche Ausbeute an Bromhydrin ergab 70% der Theorie.

Bezüglich der Reduktion des Bromhydrins (Propanol-1-Dimethyl-2, 2-Brom-3) liegt eine Angabe vor (l. c.), doch wurde die Methode derart verbessert — die Ausbeute von 12·5% auf fast 60% erhöht —, daß es nicht unwichtig erscheint, Angaben darüber zu machen.

Reduktion des Propanol-1, Dimethyl-2, Brom-3.

160 g Bromhydrin (Sp. 73 bis 74° bei 10 mm Hg) wurden in einer mit Rückflußkühler versehenen birnenförmigen Flasche mit 300 g Wasser versetzt und im Verlaufe von 3 Tagen 1800 g 4 prozentiges Natriumamalgam unter Rührung eingetragen. Während der Reduktion wurde aus einer Bombe Kohlensäure zur Neutralisation des sich bildenden Alkalis eingeleitet. Nach Ausäthern und Trocknen des ätherischen Auszuges mit Pottasche ging bei der Destillation mit aufgesetztem Dephlegmator zuerst der Äther über, dann eine geringe Menge bis 110° und von 110 bis 130° das Carbinol, das bei nachheriger Rektifizierung von 112 bis 113° mit geringem Vor- und Nachlauf überging (30 g). Zurück blieb noch unverändertes Bromhydrin, das im Vakuum destilliert wurde und 63·4 g wog. Die Ausbeute an Tertiärbutylcarbinol war somit fast 60% der Theorie.

Darstellung des Trimethylacetaldehyds.

Zur Darstellung des Trimethylacetaldehyds wurden die Dämpfe von 24 g des nach obiger Reduktion erhaltenen Tertiärbutylcarbinols (Sp. 112 bis 113°) bei Dunkelrotglut über Messingspäne geleitet und das

¹ M., 26, 43.

² M., 34, 1898.

sich dabei entwickelnde Gas aufgefangen. Das bei dieser Dehydrierung erhaltene Rohprodukt wog 16 g, das bei der Destillation mit aufgesetztem Dephlegmator in folgende Fraktionen zerfiel:

70 bis 80° 10 g,
 80 bis 95° 1·5 g,
 über 95° 4·5 g (Carbinol, das deutlich den charakteristischen Geruch nach Kampfer zeigte und im Kolben teilweise erstarrte).

Die Ausbeute an Aldehyd aus dem in Reaktion getretenen Tertiärbutylcarbinol betrug 52·5% der Theorie.

Die Analyse des aufgefangenen Gases ergab nach Hempels technischer Methode folgende Zahlen:

100 cm^3 Gas enthielten:

0·5 cm^3 CO_2 0·5% CO_2 ,
 11·5 cm^3 unges. K. W. 11·5% unges. K. W.,
 13·4 cm^3 CO 13·4% CO
 und 70·03% Wasserstoff.

Die Fraktion 75 bis 80° einer mehrmaligen Destillation unterworfen ergab als Siedepunkt für den reinen Trimethylacetaldehyd 75° (korr.).

Der Aldehyd ist eine leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Aldehydgeruche und reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung.

I. 0·1569 g gaben 0·3980 g CO_2 und 0·1651 g H_2O .

II. 0·1804 g gaben 0·4565 g CO_2 und 0·1886 g H_2O .

Gef. I. 69·20% C und 11·77% H, II. 69·01% C und 11·70% H;

ber. für $C_5H_{10}O$ 69·71% C und 11·71% H.

Als weiterer Beweis, daß tatsächlich der Trimethylacetaldehyd vorliegt, wurde 1 g desselben im Silberkolben mit Silberoxyd zur Trimethylelessigsäure oxydiert, das erhaltene Silbersalz in zwei Fraktionen geteilt und analysiert:

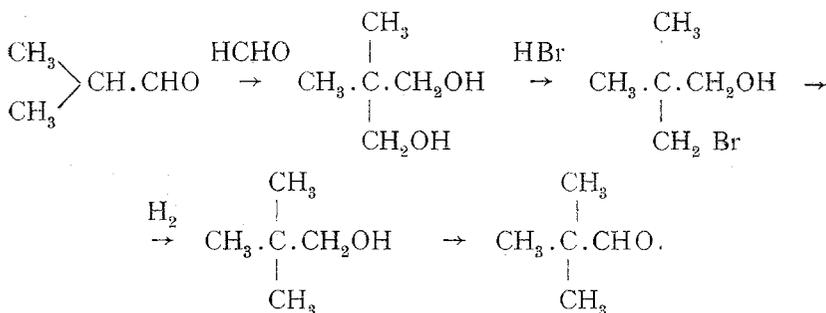
I. 0·1547 g Silbersalz gaben 0·0797 g Ag.

II. 0·1320 g Silbersalz gaben 0·0681 g Ag.

Gef. I. 51·52% Ag, II. 51·59% Ag;

ber. für $C_5H_9O_2Ag$ 51·63% Ag.

Die im Vorstehenden beschriebene Darstellung des Trimethylacetaldehyds (Propanal-2, 2-dimethyl) stellt eine glatt verlaufende Synthese von Propanal-2, 2-dimethyl aus Propanal-2-methyl dar.



Polymerisation.

Was die Polymerisation betrifft, so zeigt der Trimethylacetaldehyd ein den Fettaldehyden analoges Verhalten.

2 g Trimethylacetaldehyd (Sp. 75 bis 78°) wurden durch Eis und Kochsalz abgekühlt und dazu einige Tropfen gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure gegeben, wobei sofort Erstarrung eintrat. Nach Zugabe von Eiswasser wurde filtriert und das Reaktionsprodukt solange mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaktion verschwunden war. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erhielten wir den Körper in feinen Nadeln vom F. P. 82°.

0·2474 g gaben 0·6324 g CO₂ und 0·2627 g H₂O.

Gef. 69·71⁰/₁₀ C, 11·88⁰/₁₀ H;

ber. für (C₅H₁₀O)₃ 69·71⁰/₁₀ C, 11·71⁰/₁₀ H.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktniedrigung im Apparate von Beckmann ergab:

I. 0·2535 g gelöst in 17·65 g Benzol ergaben Gefr. Erniedr. von 0·29°.

II. 0·6004 g gelöst in 17·65 g Benzol ergaben Gefr. Erniedr. von 0·68°.

Gef. I. 252·6, II. 255·1;

ber. für (C₅H₁₀O)₃ 258.

Es liegt somit der trimolekulare Trimethylacetaldehyd vor.¹

Das Studium der anderen eingangs erwähnten Reaktionen des Trimethylacetaldehyds ist noch nicht abgeschlossen, doch sei es gestattet, über die vorläufigen Versuche Mitteilung zu machen.

Beim Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erhielten wir in geringer Ausbeute einen weißen, unter dem Mikroskope in Nadeln krystallisierenden Körper von sauren Eigenschaften [F. P. 223°]. Die Titration mit 0·1 norm. NaOH ergab ein

¹ Richard beschreibt einen trimolekularen Trimethylacetaldehyd, der von dem von uns erhaltenen völlig verschieden ist. Richard, A. chim. et phys., 8, 21, 394.

Äquivalentgewicht von $180 \cdot 5$. Die der Benzilsäure analoge Säure würde ein Molekulargewicht von 188 verlangen. Die Bildung des Analogons der Benzilsäure würde sich daraus erklären, daß bekanntlich das Benzoin beim Kochen mit verdünnter Kalilauge und gleichzeitigem Durchleiten von Luft zum größten Teile in Benzilsäure umgewandelt wird.¹ Man wird also versucht, anzunehmen, daß das bei der Reaktion sich gebildete Analogon des Benzoins durch Kochen mit der alkalisch reagierenden Cyankalilösung in die analoge Benzilsäure übergegangen ist.

¹ B., 19, 1868.