

## 266. Zur Disproportionierung aliphatischer Aldehyde.

III. Über die Reaktion von *Tischtschenko*<sup>1)</sup>

von M. Häusermann.

(7. IX. 51.)

Aliphatische, gesättigte Aldehyde geben die Reaktion von *Canizzaro* nur unter besonderen Reaktionsbedingungen, und auch dann nur, wenn sie in  $\alpha$ -Stellung höchstens ein Wasserstoffatom besitzen<sup>2)</sup>. Hingegen kondensieren sie in Gegenwart von Alkoholaten (besonders des Aluminiums) leicht zu Estern gemäss dem Schema  $2\text{RCHO} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OOCR}$ .

*W. E. Tischtschenko* und Mitarb.<sup>3)</sup> haben als erste ausführliche Untersuchungen über diese Reaktion durchgeführt, wobei sie als Katalysatoren die Aluminiumalkoholate einführen. Seit 1923 haben sich dann mehrere Forscher mit dieser Reaktion befasst<sup>4)</sup>, wobei diese nicht nur auf eine grosse Zahl von Aldehyden ausgedehnt wurde, sondern auch modifizierte Alkoholate als Katalysatoren vorgeschlagen wurden<sup>5)</sup>. In der Industrie fand die Reaktion Anwendung vor allem bei der Herstellung des Essigsäureäthylesters aus Acetaldehyd<sup>6)</sup>. Auch Dehydrierungs- und Hydrierungskatalysatoren vermögen die Esterkondensation der Aldehyde unter gewissen Bedingungen zu katalysieren<sup>7)</sup>. Ausserdem wurde gefunden, dass die *Tischtschenko*-Kondensation unter energischen Bedingungen umkehrbar ist<sup>8)</sup>.

Da die Durchsicht der Literatur über die Reaktion von *Tischtschenko* zeigte, dass sich die meisten Autoren darauf beschränkten, den Ester als Hauptprodukt der Reaktion zu isolieren oder gar nur den Verlauf der Reaktion titrimetrisch zu verfolgen<sup>9)</sup>, unternahmen wir die in der Folge beschriebenen Versuche in der Absicht, über die Nebenprodukte der Reaktion bzw. über die Nebenreaktionen näheren Aufschluss zu erhalten. Daraus sollten sich dann die Bedingungen für eine möglichst hohe Esterausbeute bei der präparativen Anwendung der Reaktion festlegen lassen. Ausserdem sollten gewisse aktivierte Al-alkoholate, wie sie in der Industrie Verwendung finden, auf ihre Eignung zu Versuchen im Laboratoriumsmaassstab geprüft werden.

<sup>1)</sup> II. Mitt., *Helv.* **34**, 1482 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. I. Mitt., *Helv.* **34**, 1211 (1951).

<sup>3)</sup> C. **1906** II, 1309, 1552, 1555, 1556.

<sup>4)</sup> Literaturzusammenstellung in der Diss. *M. H.*, Neuchâtel 1951.

<sup>5)</sup> Zusatz von anorganischen Salzen (Halogenide): *Child & Adkins*, *Am. Soc.* **47**, 798 (1925); halogenhaltige Mg-alkoholate vom Typus  $\text{ROMgX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ): *Grignard & Fluchaire*, *Ann. chim.* [10] **9**, 5 (1928); gemischtmetallige Alkoholate, insbesondere Mg-Al-alkoholate: *Nord* und Mitarb., *J. Org. Chem.* **8**, 256 (1943); *Am. Soc.* **68**, 1674 (1946), **69**, 2605 (1947); *A. P.* 2 403 876 (1943).

<sup>6)</sup> *Z. B. D.R.P.* 579566 (1932/33), 733884 (1940).

<sup>7)</sup> *Z. B. Abramowa & Dolgow*, C. **1940** I, 2455; *Schniepp & Geller*, *Am. Soc.* **69**, 1545 (1947); *W. Reppe*, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, 45 (1949); *A. P.* 2 004350.

<sup>8)</sup> *Slobodin, Rachinski & Autokratowa*, *Chem. Abstr.* **1948**, 864 b.

<sup>9)</sup> *Tischtschenko* hat auch die Nebenprodukte der Reaktion, besonders im Fall der Kondensation des Acetaldehyds, eingehend untersucht (loc. cit.).

### Katalysatoren.

Zur Verwendung kamen entweder reines Al-isopropylat oder Suspensionen von Al-alkoholaten, die mit Chlor (oder Aluminiumchlorid und Zinkchlorid aktiviert worden waren<sup>1</sup>).

### Acetaldehyd und n-Butyraldehyd.

Um aktivierte Alkoholate auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen, wurden orientierende Versuche der Kondensation von Acetaldehyd zu Essigsäureäthylester und von n-Butyraldehyd zu n-Buttersäure-n-butylester durchgeführt. Im ersten Fall wurde mit aktiviertem Al-äthylat, im zweiten mit akt. Al-n-butylat gearbeitet; diese Katalysatoren waren den reinen Al-alkoholaten überlegen. Immerhin gelang es uns unter den Laboratoriumsbedingungen nicht, die vorzüglichen Ausbeuten der in einer Patentschrift<sup>2</sup>) beschriebenen Reaktionen auch nur annähernd zu erreichen. Das erklärt sich wohl daraus, dass bei der Manipulation kleiner Stoffmengen eine Entwertung des Katalysatorgemisches durch Zutritt von Luftfeuchtigkeit und Luft-sauerstoff nicht völlig vermieden werden kann. Pro Mol Alkoholat wurden zum Ester umgesetzt: Acetaldehyd: 46 Mol (*Tischtschenko*, loc. cit.: 25 Mol; D.R.P. 733884: 323 Mol); n-Butyraldehyd: 50 Mol (D.R.P. 733884: 175 Mol).

Im Destillationsrückstand aus der Kondensation von n-Butyraldehyd wurde nach der Zerstörung des Katalysators ca. 1,5% (bez. auf die eingeführte Menge Aldehyd) Monobutyrat des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XVII) isoliert. (Siehe dazu weiter unten.)

### Versuche mit 2-Äthyl-hexanal (I) (s. Tab. 1).

Wesentlich schlechter reagierte das 2-Äthyl-hexanal. Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten, musste pro Mol Aldehyd ca. 0,06–0,08 Mol aktiviertes Alkoholat zugesetzt und die Reaktion bei ca. 50° durchgeführt werden. Ausser dem Hauptprodukt der Reaktion, dem 2-Äthyl-capronsäure-2-äthyl-hexylester (V, in der Folge als C<sub>16</sub>-Ester bezeichnet), bildeten sich grössere Mengen Nebenprodukte, die so der Untersuchung zugänglich wurden.

Zur Aktivität der Katalysatoren. Als Katalysatoren wurden reines Al-isopropylat (Versuche C und D), aktiviertes Al-äthylat (Versuche A und B) und aktiviertes Al-2-äthyl-hexylat (Versuch E) verwendet. Bei den Versuchen A, D und E wurde nicht gekühlt; die Temperatur stieg dabei innert 3 Min. auf 100° (Zugabedauer des Aldehyds 1 Min.), während sie sich bei D nicht veränderte. Die aktivierten Alkoholate waren also dem reinen Al-isopropylat überlegen. Quantitative Vergleiche über die für die vollständige Umsetzung des Al-

<sup>1</sup>) Nach D.R.P. 579566.

<sup>2</sup>) D.R.P. 733884.

dehyds gerade notwendige Menge Alkoholat wurden nicht durchgeführt; immerhin war die Reaktion mit aktivierten Alkoholaten nach 16—22 Std. beendet, während mit reinem Al-isopropylat das Gemisch auch nach 40 Std. noch einen schwachen Aldehydgeruch hatte.

**Tabelle 1.**  
Versuche mit 2-Äthyl-hexanal.

	A	B	C	D	E
Katalysator. . . .	Al-äthylat aktiviert	Al-äthylat aktiviert	Al-isopro- pylat rein	Al-isopro- pylat rein	Al-2-äthyl- hexylat akt.
Lösungsmittel. . .	C <sub>16</sub> -Ester 100 g	C <sub>16</sub> -Ester 100 g	Benzol 100 g	Benzol 100 g	2-Äthyl- hexanol 70 g
Anz. Mol Katalysat.	0,25	0,25	0,25	0,44	0,2
2-Äthyl-hexanal. .	384 g (3,0 Mol)	422 g (3,3 Mol)	422 g (3,3 Mol)	384 g (3,0 Mol)	422 g (3,3 Mol)
Reaktionsdauer . .	2 (16) h	16 h	40 h	40 h	22 h
Reaktionstemp. (°C)	50 (20)	40	40—45	40—45	50
Reaktionsprodukte:					
2-Äthyl-capronsäure	ca. 2 g	ca. 3 g	8 g	8 g	ca. 6 g
2-Äthyl-hexanal (unverändert)	ca. 4 g	—	—	4 g	—
2-Äthyl-capronsäure- äthylester (VI) . .	ca. 65 g	ca. 60 g	—	—	—
2-Äthyl-hexanol . .	ca. 145 g	ca. 100 g	100 g	136 g	102 g
2-Äthyl-hexyliden- aceton (IX) . . . .	—	—	ca. 40 g	25 g	—
C <sub>16</sub> -Ester . . . . .	265 g	ca. 165 g	232 g	168 g	367 g
Höhsiedende Produkte . . . . .	—	—	35 g	36 g	—
Andere Produkte (in Spuren):	Äthyl-n- butyl- keton	Äthyl-n- butyl- keton 2-Äthyl- hexenal			Äthyl-n- butyl- keton Butyl- butyrat
	Mesityl- oxyd <sup>1)</sup>	Mesityl- oxyd <sup>1)</sup>	Mesityl- oxyd	Mesityl- oxyd	2-Äthyl- hexyl- butyrat
Anz. zum Ester um- gesetzte Mol Aldehyd pro Mol Katalysator	5,2	2,1	7,3	3	14

Nebenreaktionen bei der Darstellung der Katalysatoren.

Bei der Darstellung von aktiviertem Al-äthylat aus Aluminium, Chlor und Äthanol in C<sub>16</sub>-Ester als Lösungsmittel wurde dieser alkoholisch gespalten unter Bildung von 2-Äthyl-capronsäureäthylester (VI) und Al-2-äthyl-hexylat (IV). Bei einem sehr grossen Überschuss

<sup>1)</sup> Bei der Darstellung des Al-äthylates wurden ca. 2 g Isopropylalkohol zugesetzt.

des Lösungsmittels kann so theoretisch eine dem zugesetzten Äthanol äquivalente Menge  $C_{16}$ -Ester zum Äthylester gespalten werden. Da der  $C_{16}$ -Ester das letztlich gewünschte Produkt der Esterkondensation ist, wird durch diese Alkoholyse die Ausbeute verringert; ausserdem erschwert der 2-Äthyl-capronsäureäthylester die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, muss das Alkoholat in einem inerten Lösungsmittel (nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol) oder in einem Ester dargestellt werden, der die gleiche Alkoholkomponente hat wie das darzustellende Alkoholat. Der Alkohol selber darf nicht im Überschuss angewendet werden, da sonst im Verlauf der Esterkondensation die *Meerwein-Reduktion* des Aldehyds begünstigt würde.

Bei der Darstellung von aktiviertem Al-2-äthyl-hexylat aus 2-Äthyl-hexanol (VII), Chlor und Aluminium (ohne Lösungsmittel) bildete sich ca. 10% unreines 2-Äthyl-hexyliden-di(2-äthyl-hexyl)-acetal; da letzteres den gleichen Siedepunkt hat wie der  $C_{16}$ -Ester, konnte dieser nicht rein erhalten werden.

Reduktion nach *Verley-Meerwein-Ponndorf*. Bei den Versuchen A–D machten wir die Beobachtung, dass eine dem Alkoholat nahezu äquivalente Menge 2-Äthyl-hexanal zu 2-Äthyl-hexanol reduziert wurde. Dabei entstand bei den Versuchen A und B Acetaldehyd, der nach *Tischtschenko* zu Essigsäure-äthylester kondensierte. Völlig vermeiden liess sich diese Nebenreaktion, wenn als Alkoholkomponente des Katalysators 2-Äthyl-hexanol (d. h. jener Alkohol, der durch die Reduktion des zu kondensierenden Aldehyds entsteht) verwendet wurde (Versuch E).

Aldolkondensation. Alkoholate katalysieren auch die Aldolkondensation<sup>1)</sup>. Wurde, wie bei den Versuchen C und D, als Katalysator Al-isopropylat verwendet, so bildete sich intermediär Aceton (durch die *Meerwein-Reduktion* des 2-Äthyl-hexanals durch das Isopropylat), das, da es die Reaktion von *Tischtschenko* nicht geben kann, mit 2-Äthyl-hexanal kondensierte; ausserdem entstand in Spuren Mesityloxyd. Aus dem Reaktionsgemisch konnten 5–10% (bez. auf 2-Äthyl-hexanal) 2-Äthyl-hexyliden-aceton (IX) isoliert werden. Um die Aldolkondensation zu vermeiden, darf daher im Interesse einer hohen Esterausbeute zur Darstellung des Katalysators kein sekundärer Alkohol verwendet werden.

Alkoholyse und Umesterungen. Es ist prinzipiell möglich, dass eine Umesterung zwischen dem bereits gebildeten  $C_{16}$ -Ester und dem Alkoholat stattfindet. Da derartige Alkoholyse in der Regel aber erst bei höheren Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen<sup>2)</sup>, kommt ihnen bei der Reaktion von *Tischtschenko* keine Bedeutung zu. Auf jeden Fall erhielten wir bei den Versuchen C und D keinen 2-Äthyl-capronsäure-isopropylester.

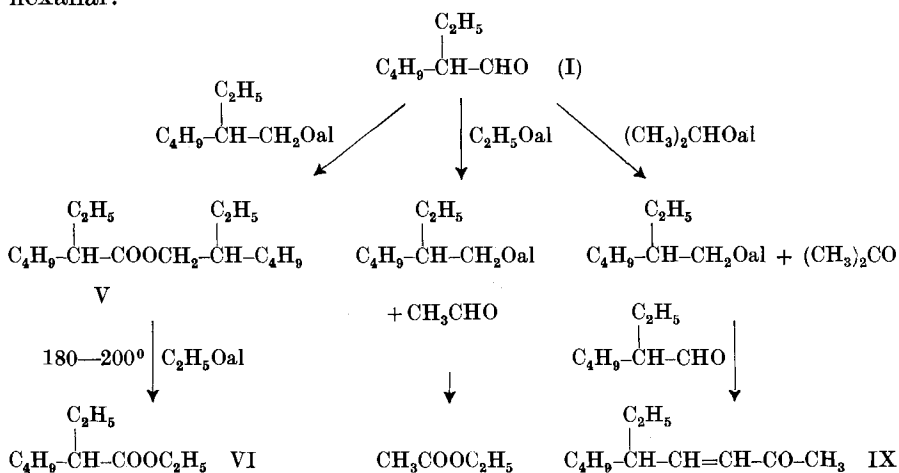
<sup>1)</sup> Siehe z. B. die ausführlichen Arbeiten über die „Glykolesterkondensation“ von Nord und Mitarb. (loc. cit.).

<sup>2)</sup> Baker, Am. Soc. **60**, 2673 (1938).

Andere Nebenprodukte. Bei allen Versuchen bildeten sich in Spuren einige Nebenprodukte, deren Auftreten auf im 2-Äthylhexanal enthaltene Verunreinigungen zurückzuführen ist. So wurden bei den Versuchen B und E Kondensationsprodukte des n-Butyraldehyds erhalten (2-Äthyl-hexenal, Buttersäure-butylester, Buttersäure-2-äthyl-hexylester), während die Versuche A, B und E sehr geringe Mengen Äthyl-n-butyl-keton lieferten<sup>1)</sup>. Bei allen Versuchen bildete sich überdies ca. 1% 2-Äthyl-capronsäure (X), die sich während der mehrstündigen Dauer der Reaktion durch Autoxydation des 2-Äthyl-hexanals gebildet hatte.

Resultat. Aus der Diskussion der Versuche A—D, sowie aus dem Ergebnis des Versuches E ergibt sich, dass sich die Reaktion von *Tischtschenko* ohne Nebenreaktionen, d. h. mit der besten Esterausbeute durchführen lässt, wenn zur Kondensation des Aldehyds RCHO aktiviertes  $\text{RCH}_2\text{Oal}$  als Katalysator verwendet wird ( $\text{al} = \text{Al}/3$ ).

Das folgende Schema rekapituliert die Versuche mit 2-Äthylhexanal:



### $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde.

Es wurde bereits mehrfach versucht, aliphatische,  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde der Reaktion von *Tischtschenko* zu unterwerfen<sup>2)</sup>. Die Versuche verliefen jedoch stets ohne Resultat, da entweder Verharzung eintrat oder keine Reaktion erfolgte. Lediglich der Zimtaldehyd gab Zimtsäure-cinnamylester, der jedoch nur in Form seiner Verseifungsprodukte identifiziert wurde<sup>3)</sup>.

Um das Verhalten  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde gegenüber aktivierten Alkoholen festzustellen, führten wir Kondensationsversuche mit Crotonaldehyd (in Mischkondensation mit n-Butyraldehyd), 2-Äthylhexenal, Furfurol und Zimtaldehyd in Ge-

<sup>1)</sup> Dieses bildet sich durch Autoxydation des 2-Äthylhexenals (*P. Andrey*, Diss. Neuchâtel 1950). Da wir das 2-Äthylhexenal durch partielle Hydrierung des 2-Äthylhexenals dargestellt hatten, erklärt sich die Anwesenheit dieses Ketons.

<sup>2)</sup> *Tischtschenko & Guschow*, *Ж.* **38**, 517 (1906); *Child & Adkins*, *Am. Soc.* **47**, 798 (1925); *Grignard & Fluchaire*, *Ann. Chim.* [10] **9**, 5 (1928); *Zappi & Labriola*, *Chem. Abstr.* **1935**, 5414; *Kulpinski & Nord*, *J. Org. Chem.* **8**, 256 (1943). Vgl. auch *Meerwein & Schmidt*, *A.* **444**, 221 (1925).

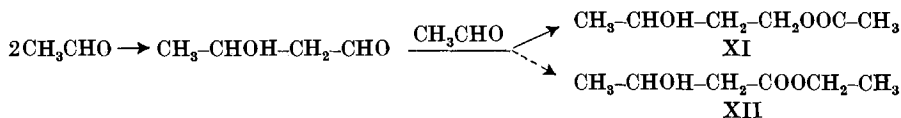
<sup>3)</sup> *Endoh*, *R.* **44**, 866 (1925).

genwart von aktiviertem Al-äthylat durch. Crotonaldehyd und 2-Äthyl-hexenal wurden unverändert zurückerhalten, das Furfurol verharzte, und aus dem Zimtaldehyd bildete sich ein visköses, nicht destillierbares Produkt, das bei der Verseifung Zimtsäure gab. Daraus ergab sich, dass sich das aktivierte Al-äthylat ungesättigten Aldehyden gegenüber nicht anders verhielt als reine Alkoholate.

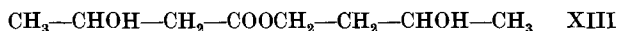
### 3-Oxy-2-äthyl-hexanal (n-Butyrylaldol) (XIV).

Die *Tischtschenko*-Kondensation von Aldolen wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben<sup>1)</sup>. Da auch die Reduktion des Acetalaldols nach *Verley-Meerwein-Ponndorf* nur mit schlechter Ausbeute verläuft<sup>2)</sup>, ist anzunehmen, dass das Alkoholat durch den relativ stark sauren Hydroxylwasserstoff des Aldols desaktiviert werde.

Ausführlich wird dagegen in der Literatur über Aldehydkondensationen in Gegenwart von basischen Alkoholaten berichtet, wobei Aldole vermutlich Zwischenprodukte darstellen. *Nord* und Mitarb. (loc. cit.) haben über diese Reaktion, die zu Glykolestern vom dreifachen Molekulargewicht des Ausgangsaldehyds führt, eingehend berichtet. Sie formulieren die Reaktion so, dass das intermediär gebildete Aldol mit einer weiteren Molekel Aldehyd die *Tischtschenko*-Kondensation eingeht, wobei jedoch interessanterweise nur der Glykolester XI, nicht aber der isomere 3-Oxysäure-ester XII entsteht:



Dieser Befund wird allerdings von verschiedenen Autoren bestritten, die auch XII erhalten haben<sup>3)</sup>. *Andersen* et al. erhielten bei der Verseifung des Destillationsrückstandes aus der Kondensation von Acetaldehyd in der Tat 3-Oxybuttersäure; dieser Befund ist jedoch nicht beweiskräftig, da sie nicht nachweisen, dass die 3-Oxybuttersäure mit Äthanol verestert gewesen war. Sie hätte ebenso gut durch die Verseifung des Mono-3-oxybuttersäureesters des 1,3-Butandiols (XIII) entstehen können.



Um festzustellen, ob sich Aldole in Gegenwart von *Tischtschenko*-Katalysatoren überhaupt zu Estern der allgemeinen Konstitution XIII kondensieren lassen, führten wir Versuche mit n-Butyrylaldol (XIV) in Gegenwart von aktiviertem Al-äthylat durch. Dabei erhielten wir tatsächlich den Mono-3-oxy-2-äthyl-capronsäureester des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XV); allerdings bildeten sich beträchtliche Mengen von Nebenprodukten, die sich nicht in konstant siedende Fraktionen auftrennen liessen. Die Reaktion verlief schlecht; es musste relativ viel Alkoholat zugesetzt werden, um eine quantitative Umsetzung des Aldols zu gewährleisten. Zwei experimentelle Befunde waren von Interesse:

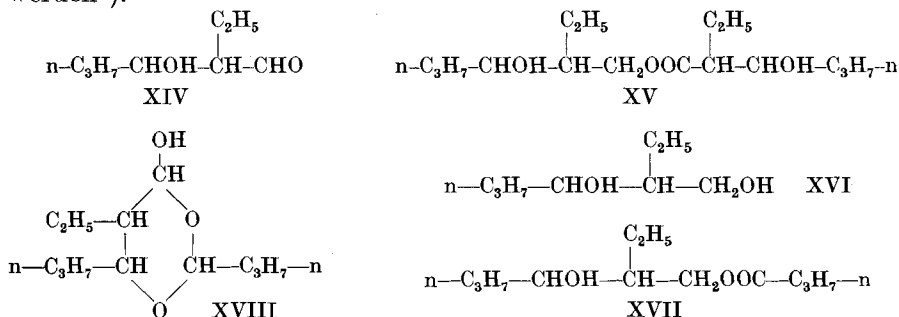
<sup>1)</sup> *Franké & Kohn*, M. 25, 866 (1904), beschrieben eine Reaktion des Oxypivalinaldehyds mit Methylmagnesiumjodid, wobei sie u. a. den Ester vom doppelten Molekulargewicht des Aldehyds erhielten. Offenbar wurde die Reaktion durch das intermediär gebildete Jod-Magnesium-alkoholat (genauer: Aldolat) katalysiert.

<sup>2)</sup> *Meerwein* und Mitarb., J. pr. [2] 147, 211 (1936). (Ausb. 30%).

<sup>3)</sup> *Benson & Cadenhead*, J. Soc. Chem. Ind. 53, 40 T (1934); *Andersen, Kitchen & Neufeld*, Am. Soc. 70, 861 (1948).

1. Es wurde kein 2-Äthyl-hexan-1,3-diol (XVI) erhalten; eine Reduktion des Aldols durch das Alkoholat hatte also nicht stattgefunden. Das kann einerseits durch eine Inaktivierung des Alkoholates infolge der Abgabe des Aluminiums an das Aldolhydroxyl erklärt werden; anderseits aber liegt in den Aldolen, die schon einige Zeit aufbewahrt wurden, keine freie Aldehydgruppe vor, an die sich (als erste Stufe der *Meerwein*-Reduktion) eine Alkoholat-Molekel anlagern könnte<sup>1</sup>).

2. Bei der Verwendung von Butyrylaldol, das durch Destillation im Hochvakuum gereinigt wurde, erhielten wir ausser dem Ester XV auch den Monobuttersäureester des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XVII) (nicht aber den dazu isomeren 3-Oxy-2-äthyl-capronsäure-butylester)<sup>2</sup>). Es stellte sich heraus, dass das Butyrylaldol mit Butyrylaldoxan (XVIII) verunreinigt gewesen war, welches durch die Destillation im Hochvakuum nur zum Teil aufgespalten worden war. Ob das Aldoxan XVIII sich während der *Tischtschenko*-Reaktion unmittelbar zum Glykolester XVII umgelagert hatte oder ob es intermediär zum Aldol XIV und Butyraldehyd aufgespalten wurde, konnte nicht festgestellt werden<sup>3</sup>).



Für seine Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit sei Herrn Prof. A. Perret herzlich gedankt.

### Experimenteller Teil.

Darstellung von aktiviertem Al-äthylat: In 100 g absolutes Xylol wurden 0,3–0,5 g trockenes Chlor eingeleitet; hierauf wurden 10 g trockenes Aluminium-Griess und ca. 0,2 g Quecksilber(II)-chlorid zugegeben und am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Wenn nach der Zugabe von 1–2 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol noch keine Reaktion eintrat, wurde

<sup>1</sup>) Das freie Aldol dimerisiert beim Stehenlassen zu einer Verbindung von aldoxan-artiger Struktur. (*Späth, Lorenz & Freund*, B. **76**, 1200 [1943].)

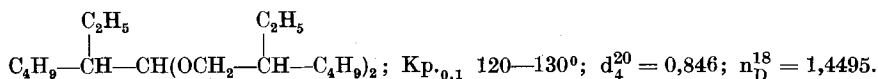
<sup>2</sup>) Vgl. die Bildung von XVII bei der *Tischtschenko*-Kondensation von n-Butyraldehyd (s. d.); auch dort wurde kein isomerer Oxsäureester erhalten. Das gleiche hatten schon *Grignard & Fluchaire* (loc. cit. S. 18) festgestellt. Es sei hier auch die interessante Tatsache erwähnt, dass das Isobutyrylaldoxan bei der alkalischen Verseifung Isobuttersäure und 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol liefert, nicht aber 3-Oxy-2,2,4-trimethyl-valeriansäure und Isobutylalkohol. (*Saunders, Murray & Cleveland*, Am. Soc. **65**, 1714 [1943].)

<sup>3</sup>) Über einen diesbezüglichen Versuch mit reinem Isobutyrylaldoxan s. Diss. *M. H.* (im Druck).

1–2 cm<sup>3</sup> abs. Isopropanol, nochmals etwas Quecksilber(II)-chlorid und eventuell auch eine Spur Jod zugesetzt. Das Eintreten der Reaktion zeigte sich an der Graufärbung des Gemisches. Nun wurde das abs. Äthanol, im Ganzen 50 g, langsam zugetropft, wobei darauf geachtet werden musste, dass bei allfälliger Bildung von unlöslichem kristallalkoholhaltigem Al-äthylat die Alkoholzufuhr bis zum jeweiligen Verschwinden des festen Stoffes unterbrochen wurde. Die Zugabedauer betrug zwischen 5 und 20 Std. Nach dem Abkühlen auf ca. 40° wurde eine Lösung von 8 g Zinkchlorid (kurz vorher geschmolzen) in ca. 12 g abs. Äther zugesetzt, wobei ein dunkler gelatinöser Brei entstand. Nach dem Dekantieren vom ungelösten Aluminium war der Katalysator reaktionsbereit; er wurde sogleich, spätestens aber nach einem Tag, für die Esterkondensation verwendet. Er enthielt ungefähr 0,25 Mol aktiviertes Al-äthylat. Statt Xylol wurden in einigen Fällen Toluol oder der C<sub>16</sub>-Ester V verwendet.

Darstellung anderer aktivierter Al-alkoholate: Al-n-butylat: Wie oben, jedoch in Buttersäure-butylester als Lösungsmittel.

Al-2-äthyl-hexylat: Das 2-Äthyl-hexanol wurde nicht zugetropft, sondern von Anfang an in einem Überschuss (an Stelle des Lösungsmittels) vorgelegt. Beim Kochen am Rückfluss setzte nach der Zugabe von Quecksilber(II)-chlorid eine stürmische Reaktion ein; nach 20stündigem Kochen war jedoch nur etwa die Hälfte des Aluminiums gelöst. Im Übrigen wurde wie bei der Darstellung des aktivierten Al-äthylates vorgegangen. Ausser Al-2-äthylhexylat bildete sich in geringer Menge (8 g, bei einem Ansatz von 145 g 2-Äthyl-hexanol und 10 g Aluminium) unreines 2-Äthyl-hexylden-di-(2-äthyl-hexyl)-acetal;



Nicht mischbar mit Methanol und Äthanol. Bei der Verseifung mit methanolischer Salzsäure wurden 2-Äthyl-hexanol und 2-Äthyl-hexanal (charakterisiert als 2,4-Dinitrophenylhydrazone, Smp. 120°) erhalten. Da dieses Acetal nahezu den gleichen Siedepunkt hat wie der C<sub>16</sub>-Ester, ist letzterer, wenn er mit aktiviertem 2-Äthyl-hexylat dargestellt wird, mit wenig Acetal verunreinigt.

Kondensation von n-Butyraldehyd zu Buttersäure-butylester: Katalysator: Aktiviertes Al-n-butylat, dargestellt wie oben aus 10 g Al-Griess, 40 g Buttersäure-butylester, 0,2 g Chlor, 0,3 g Quecksilber(II)-chlorid, 0,3 g Jod und 74 g abs. n-Butylalkohol. Zur Aktivierung setzten wir 8 g wasserfreies Zinkchlorid zu. Kondensation: Zum Katalysatorgemisch liessen wir unter gutem Rühren 1080 g frisch destillierten, trockenen n-Butyraldehyd im Verlauf von 5 Std. zutropfen. Durch Eiskühlung wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur 10° nicht überstieg. Am Schluss wurde die Kühlung entfernt, wobei die Temperatur vorerst auf 30° stieg; hierauf wurde noch 16 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Ohne den Katalysator zuersetzen, wurde das Gemisch über eine 150cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Neben 141 g Vorlauf (nicht umgesetzter Butyraldehyd, Butylalkohol und Buttersäurebutylester) erhielten wir 805 g reinen Buttersäure-butylester vom Kp.<sub>10</sub> 51–53°.  $d_4^{18} = 0,8710$ . Der Rückstand (150 g) wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Destillation ergab vorwiegend Butylalkohol und Buttersäure-butylester neben 15 g unreinem Monobutyrat des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XVII, identifiziert durch Verseifung).

Die Kondensation des Acetaldehyds zu Essigsäure-äthylester erfolgte analog mit aktiviertem Al-äthylat als Katalysator. Es war für das Gelingen der Reaktion notwendig, frisch destillierten, trockenen und trimerenfreien Acetaldehyd zu verwenden.

Kondensation von 2-Äthyl-hexanal (I) zum C<sub>16</sub>-Ester (V): (Zahlenangaben s. Tab. 1.) Ohne zu kühlen, liessen wir unter kräftigem Rühren den Aldehyd innert einer Minute zum Katalysatorgemisch fliessen. Mit aktivierten Alkoholaten stieg dabei die Temperatur vorübergehend auf 100°, während sie sich mit reinem Al-isopropylat nicht merklich veränderte. Es wurde noch 16–40 Std. bei 45–50° gerührt und dann das Alkoholat mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 150 cm<sup>3</sup> Salzsäure (d = 1,12) zerstört. Nach dem Zusatz

on Äther wurde mit Wasser und 10-proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Gemisch im Vakuum fraktioniert (30 cm-*Vigreux*-Kolonne, verlängert um eine 20 cm-*Widmer*-Kolonne). Im Vorlauf wurden geringe Mengen 2-Äthyl-hexanal, Äthyl-n-butyl-keton und Mesityloxyd gefunden (isoliert und charakterisiert als 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon). Nach der Abtrennung des 2-Äthyl-hexanols (Kp.<sub>10</sub> 80—81°) wurden folgende Produkte isoliert:

2-Äthyl-capronsäure-äthylester (VI). (Versuche A und B.) Kp.<sub>10</sub> 72–74°;  $d_4^{20} = 0,8619$ ;  $n_D^{18} = 1,4189$ . Dass sich dieser Ester schon während der Darstellung des Katalysators gebildet hatte, wurde gezeigt, indem eine Probe des Katalysatorgemisches mit verd. Salzsäure zersetzt und wie oben aufgearbeitet wurde. Dabei wurden VI sowie 2-Äthyl-hexanol erhalten.

2-Äthyl-hexyliden-aceton (VII). (Versuche C und D). Kp.<sub>10</sub> 98°;  $d_4^{17} = 0,8458$ ;  $n_D^{16} = 1,4571$ . Bromzahl: gef. 94, ber. 95,1. 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Orangerote Kristalle, Smp. 86°.

$C_{17}H_{24}O_4N_4$  (348,39) Ber. N 16,08% Gef. N 16,03%

Das 2-Äthyl-hexyliden-aceton wurde aus 2-Äthyl-hexanal und Aceton dargestellt:

a) Nach *Rupe & Hinterlack*<sup>1)</sup> mit wässriger Natronlauge bei Zimmertemperatur. Es bildete sich vorerst das entsprechende Ketol, das erst beim Kochen mit Natronlauge zum ungesättigten Keton VII entwässert wurde. Ausbeute (bez. auf 2-Äthyl-hexanal) nur 4%.

b) Aus Aceton, 2-Äthyl-hexanal, Benzol und Al-isopropylat unter den Bedingungen der Reaktion von *Oppenauer*. Ausbeute 20%<sup>2)</sup>.

Das nach a) und b) dargestellte 2-Äthyl-hexyliden-aceton hatte die gleichen Konstanten wie das aus der *Tischtschenko*-Kondensation erhaltene Präparat; der Mischschmelzpunkt der Dinitrophenylhydrazone zeigte keine Depression.

2-Äthyl-capronsäure-(2-äthyl-hexyl)-ester (V). Farblose, geruchlose, bewegliche Flüssigkeit. Kp.<sub>11</sub> 138—140°;  $d_4^{23} = 0,8571$ ;  $n_D^{18,5} = 1,4376$ .

Versuche mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden: Diese Versuche wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die Kondensation des 2-Äthyl-hexanals durchgeführt. Auf die Angabe experimenteller Details sei jedoch verzichtet, da die Ergebnisse negativ ausfielen. (Als Katalysator diente in allen Versuchen aktiviertes Al-äthylat in Toluol oder Xylol als Lösungsmittel.)

Kondensation von n-Butyrylaldol (XIV): Aldoxanhaltiges rohes Butyrylaldol wurde zweimal über eine 12 cm-*Vigreux*-Kolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert und jeweils die bei 100°/10 mm übergehende Fraktion aufgefangen<sup>3)</sup>. Das so erhaltene Aldol gab bei der Oximierung ein Molekulargewicht von 143 (ber. 144) und war daher aldoxanfrei. 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Gelbe Kristalle aus Alkohol, Smp. 172°.

Katalysator: Aktiviertes Al-äthylat in Xylol, dargestellt wie oben aus 5 g Al-Griess und den entsprechenden Mengen der andern Reagentien. Das Katalysatorgemisch enthielt ca. 0,1 Mol Al-äthylat. Dazu liessen wir unter Rühren während 90 Min. 300 g Butyrylaldol (2,08 Mol) fließen. Eine Temperaturkontrolle war nicht möglich, weil das viskose, zum Teil dimerisierte Aldol vorgewärmt werden musste. Es wurde noch 22 Std. bei 50° gerührt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet wie bei der Kondensation des 2-Äthyl-hexanals (s. d.).

Saure Reaktionsprodukte wurden nicht erhalten. Die Neutralprodukte gaben nach wiederholten fraktionierten Destillationen folgende Fraktionen: 45 g Xylol, 27 g 2-Äthyl-hexenal (Kp.<sub>10</sub> 45—85°), 80 g eines Gemisches, enthaltend zur Hauptsache unverändertes Butyrylaldol (Kp.<sub>10</sub> 85—95°), 45 g eines Gemisches, das sich auch nach wiederholten De-

<sup>1)</sup> B. 40, 4764 (1907).

<sup>2)</sup> Nachträglich erhielten wir Kenntnis von einer Synthese des 2-Äthyl-hexyliden-acetons, die in unserem Institut von S. Nicolet durchgeführt worden war: Zu einem Überschuss von kochendem Aceton wurde unter Rühren langsam 2-Äthyl-hexanal und 10-proz. Natronlauge zugegeben und hierauf 16 Std. am Rückfluss gekocht. Ausbeute 76%.

<sup>3)</sup> Im Hochvakuum wird das Aldoxan XVIII nicht aufgespalten.

stillationen nicht in reine Produkte auftrennen liess (Kp.<sub>10</sub> 95–148°, Kp.<sub>0,2</sub> 132–160°), 63 g 3-Oxy-2-äthyl-capronsäureester des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XV) (Kp.<sub>0,2</sub> 160–162°). Letzterer ist eine gelbliche, visköse Flüssigkeit;  $d_4^{20} = 0,977$ ;  $n_D^{18} = 1,4638$ . Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte 2-Äthyl-hexan-1,3-diol (Kp.<sub>10</sub> 128–131°;  $d_4^{20} = 0,940$ ;  $n_D^{18} = 1,455$ ) und nicht ganz rein zu erhaltende 3-Oxy-2-äthyl-capronsäure (farblose, sehr visköse Flüssigkeit, Kp.<sub>10</sub> 155–165°, die auch nach mehrmonatigem Stehen nicht kristallisierte).

Es blieben ca. 12 g verharzte Destillationsrückstände. Unter den Reaktionsprodukten wurden weder 2-Äthyl-hexan-1,3-diol (XVI) noch dessen Monobuttersäureester XVII gefunden.

Kondensation von aldoxanhaltigem n-Butyrylaldol: Rohes n-Butyrylaldol wurde in einem *Claisen*-Kolben ohne Kolonne destilliert; die bei 75°/0,4 mm übergehende Fraktion wurde über eine 30cm-*Vigreux*-Kolonne rektifiziert. Sie destillierte fast ausschliesslich bei 83–85°/1–1,5 mm;  $d_4^{20} = 0,941$ ;  $n_D^{18} = 1,4484^1$ . Mol.-Gew. (gef. aus Oximierung) = 118 (ber. 144). Das reine Butyrylaldoxan (XVIII) hat ein Mol.-Gew. von 216,18; bei der Oximierung von reinem XVIII, wobei dieses zum Aldol XIV und zu n-Butyraldehyd aufgespalten wird, müsste ein Wert von 108 gefunden werden. Unser Gemisch enthielt demnach 72% Aldoxan und 28% Aldol. 288 g von diesem Aldol-Aldoxangemisch wurden unter Rühren auf einmal zum Katalysatorgemisch (aktiviertes Al-äthylat in Xylol, dargestellt aus 5 g Aluminium, usw.). Die Temperatur stieg innert 6 Min. auf 58° und begann dann wieder zu sinken. Wir rührten noch 22 Std. bei 47° und behandelten dann das Reaktionsgemisch wie üblich. Saure Produkte wurden nicht erhalten. Die neutralen Produkte wurden mehreren fraktionierten Destillationen unterworfen, wobei die höhersiedenden Anteile nur schlecht zu reinen Produkten aufgearbeitet werden konnten. Neben nicht identifizierbaren Gemischen wurden erhalten: 24 g unreiner Monobuttersäureester des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XVII) (Kp.<sub>12</sub> 137–146°), dessen Verseifung 2-Äthyl-hexan-1,3-diol (XVI) und Buttersäure lieferte; 104 g 3-Oxy-2-äthyl-capronsäureester des 2-Äthyl-hexan-1,3-diols (XV) (Kp.<sub>0,3</sub> 160–165°, unter teilweiser Zersetzung am Schluss der Destillation). Es blieb ein Rückstand von ca. 10 g. 2-Äthyl-hexan-1,3-diol wurde keines erhalten.

### Zusammenfassung.

Einige aliphatische Aldehyde wurden mit aktivierten Aluminium-alkoholaten behandelt. Dabei wurde festgestellt: 1. Gesättigte Aldehyde (Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, 2-Äthyl-hexanal) gaben die Esterkondensation (Reaktion von *Tischtschenko*). 2.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde (Crotonaldehyd, Furfurol, 2-Äthyl-hexenal) liessen sich nicht zu Estern kondensieren. Zimtaldehyd reagierte zwar langsam, lieferte aber keine einheitlichen Produkte. 3. Reines n-Butyrylaldol gab die Reaktion von *Tischtschenko*; mit aldoxanhaltigem Aldol wurde ausserdem ein Glykolester vom dreifachen Molekulargewicht des Butyraldehyds erhalten. 4. Aktivierte Aluminium-alkoholate waren wirksamer als reines Aluminium-isopropylat. 5. Die Nebenreaktionen (Reduktion nach *Verley-Meerwein-Ponndorf* und Aldolkondensation) können bei geeigneten Versuchsbedingungen vermieden werden.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Neuchâtel.

<sup>1</sup>) Literaturwerte s. *Beilstein* I, E II 881. Die Literaturwerte stimmen sowohl unter sich, als auch im Vergleich mit unseren Werten nicht überein. Das kann sich aus einem Gehalt an Aldoxan erklären sowie daraus, dass sich das frisch destillierte Aldol schon in der Vorlage zu dimerisieren beginnt.