

Über die Darstellung eines ungesättigten
Aldehydes aus dem Formisobutyryacetaldol
und Versuch einer Kondensation des Form-
isobutyryacetaldols mit Formaldehyd

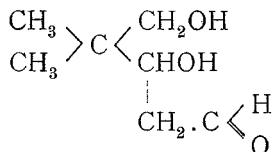
von

Hans Busch und Klara Goldenthal.

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

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

Schachner¹ hatte das von Wessely² hergestellte Formisobutyryraldol mit Acetaldehyd kondensiert, wobei ein Aldol C₇H₁₄O₃ entstand. Die Konstitution dieses Körpers hat Weiß³ durch die Darstellung des Oxims, des Glykols und eines Acetyl-derivates aufgeklärt.



Auf Vorschlag des Herrn Hofrates Lieben unternahmen wir es nun, die Abspaltung von Wasser aus diesem Aldol zu versuchen, wobei ein ungesättigter Aldehyd resultieren sollte. Eine weitere Aufgabe war, dieses Aldol nochmals mit Formaldehyd zu kondensieren.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1 (1905).

² Ebenda, 21, 216 (1900).

³ Ebenda, 25, 1065 (1904).

Darstellung des Ausgangsproduktes.

Das Aldol von Wessely wurde aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd unter Anwendung von Pottasche in guter Ausbeute erhalten. Es wurde dann mit der äquimolekularen Menge von Acetaldehyd mit Hilfe einer nahezu gesättigten Pottaschelösung kondensiert, wobei die von Weiß angegebenen Verbesserungen die Ausbeute erhöhten. Eine sorgfältige fraktionierte Kristallisation lieferte uns das Schachner'sche Aldol $C_7H_{14}O_3$, das wir durch Bestimmung des Schmelzpunktes und durch die Elementaranalyse identifizierten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

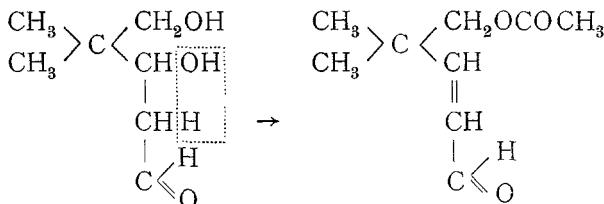
I. Versuch. 10 g des Ausgangsmaterials wurden mit 10 g frisch entwässertem Natriumacetat und 30 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im sorgfältig getrockneten, zugeschmolzenen Destillierkolben 6 Stunden lang im Paraffinbade auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Es schied sich dabei ein dunkelbraunes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther hierauf abdestilliert. Es blieb eine gelbgefärbte ölige Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch zurück, welche einer Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Nach einigen Tropfen Vorlauf ging die Hauptmenge bei einem Druck von 16 mm Hg bei 83° über. Die Analyse ergab:

- I. 0·2413 g Substanz gaben 0·5619 g CO_2 und 0·1776 g H_2O .
 II. 0·1924 g Substanz gaben 0·4484 g CO_2 und 0·1414 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{14}O_3$
C	63·59	63·56	63·53
H	8·25	8·28	8·24

$C_9H_{14}O_3$ wäre ein Körper, der aus dem Ausgangsprodukt durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und durch Acetylierung der noch vorhandenen Hydroxylgruppe entstehen könnte.



Dieser Körper müßte Aldehydreaktionen geben, auch müßte sich die Doppelbindung nachweisen lassen. Tatsächlich entstand beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung ein schöner Silberspiegel. Auch die Bromaddition gab das erwartete Resultat.

Bromaddition.

Eine Lösung von Brom in CCl_4 wurde mit einer $\frac{1}{10}$ normalen Thiosulfatlösung titriert. 1 cm^3 Bromlösung enthielt 0.021 g Br .

0·6321 g Substanz (in CCl_4 gelöst) verbrauchten $27\cdot8 \text{ cm}^3$ der Bromlösung, das ist $0\cdot583 \text{ g Br}$.

Berechnet für
 $\underbrace{\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3}_{\text{Br}} \dots \dots \dots \quad 0.594$

Diese Reaktion deutete also in Übereinstimmung mit den Verbrennungsresultaten auf den ungesättigten Körper $C_9H_{14}O_3$; Da die Menge dieses Körpers für weitere Versuche zu gering war, versuchten wir ihn nochmals darzustellen. Merkwürdigweise erhielten wir diesmal andere Resultate.

II. Versuch: Es wurden wieder 10 g Aldol, 10 g Natriumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid wie beim ersten Versuch behandelt. Bei der Destillation im Vakuum erhielten wir diesmal bei einem Druck von 12 mm Hg zwei Fraktionen.

I. Fraktion bei 83 bis 90°, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

0·1843 g Substanz lieferten 0·3455 g CO₂ und 0·1195 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{15}H_{24}O_8$	
C.....	54·12	54·18
H.....	7·27	7·29

II. Fraktion bei 137 bis 138° eine schwach gelb gefärbte, etwas zähre Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

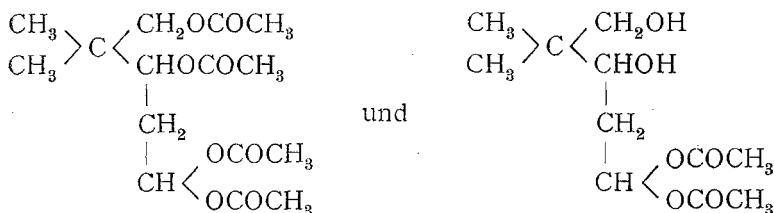
0·2117 g Substanz lieferten 0·4231 g CO₂ und 0·1503 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{11}H_{20}O_6$	
C.....	53·27	53·14
H.....	7·96	8·14

Da der Versuch, Brom zu addieren, negativ ausfiel, nahmen wir an, daß keine Wasserabspaltung eingetreten war, sondern eine Acetylierung vor sich gegangen war.

Von den drei theoretisch möglichen Acetyl derivaten des Schachner'schen Aldols hatte Weiß nur den Körper C₁₁H₁₈O₆ erhalten. Unser Versuch ergab nun anscheinend die zwei anderen Verbindungen C₁₅H₂₄O₈ und C₁₁H₂₀O₆, für die sich die folgenden Konstitutionsformeln geben ließen:



Nun wurde eine Titration vorgenommen in derselben Weise, wie dies Wessely¹ und Weiß² getan hatten.

Es wurden 0·1934 g des Körpers C₁₅H₂₄O₈ mit der zehnfachen Menge der berechneten $i/5$ -Normal-Kalilauge so lange in

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 216 (1900).

² Ebenda, 25, 1071 (1904).

einem Kolben erwärmt, bis die ölichen Tropfen des Acetyl-derivates verschwunden waren und auch nach dem Erkalten nicht mehr auftraten. Dann wurde mit $\frac{1}{5}$ -Normal-Salzsäure zurücktitriert. Dabei ergab sich, daß zur Neutralisation dieser $0 \cdot 1934$ g des Acetyl-derivates $12 \cdot 2 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ -Normal-Kalilauge aufgebraucht wurde.

Demnach fanden sich in 100 Teilen $53 \cdot 57$ Teile Acetyl.

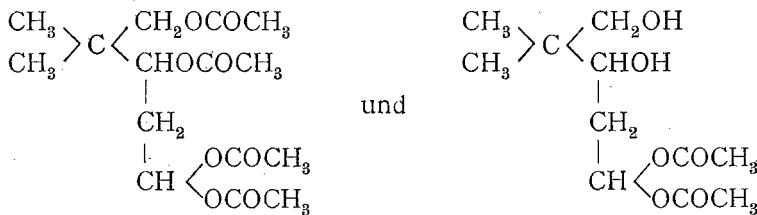
Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8 \dots .51 \cdot 81$ Teile Acetyl.

Ganz analog wurden $0 \cdot 2113$ g des Körpers $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ behandelt; es waren zur Neutralisation $8 \cdot 9 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ -Normal-Kalilauge erforderlich.

Demnach enthielten 100 Teile $35 \cdot 83$ Teile Acetyl.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6 \dots .34 \cdot 68$ Teile Acetyl.

Es ist also nach den annähernd stimmenden Acetyl-bestimmungen wahrscheinlich, daß wirklich die Acetyl-verbindungen



entstanden waren.

Da diese Versuche nun wohl einen ungesättigten Körper, nicht aber den reinen Aldehyd ergeben hatten, versuchten wir diesen auf andere Weise darzustellen.

Versuch zur Darstellung des ungesättigten Aldehydes.

Es wurden 3 g Aldol mit etwa 10 g fester Pottasche in einer Kohlensäureatmosphäre am Rückflußkühler auf dem Ölbad einen Tag lang auf 110 bis 115° erhitzt. Am Hals des Kölbehens zeigten sich Flüssigkeitströpfchen; nach dem Erkalten wurde das gelb gefärbte feste Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, wobei die überschüssige Pottasche zurückblieb. Um etwa noch anhaftende organische Substanz zu entfernen,

wurde die Pottasche in Wasser gelöst und die Lösung im Schacherlapparat mit Äther extrahiert. Die beiden ätherischen Lösungen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Es blieb eine dunkelbraune, sehr zähflüssige Masse zurück, die im Vakuum erstarrte, wobei sich auch Kristalle erkennen ließen. Ein Versuch, diese von der harzähnlichen Masse durch Umkristallisieren zu reinigen, blieb erfolglos. Dagegen erhielten wir durch Abpressen auf einer Tonplatte nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum schöne schwach gelb gefärbte Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 104 bis 105° zeigten. Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0·1478 g Substanz ergaben 0·3154 g CO₂ und 0·1105 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₇ H ₁₂ O ₂	C ₇ H ₁₂ O ₃
C	58·19	65·6	58·28
H	8·38	9·46	8·41

Die Analyse ergab also, daß bei diesem Versuche statt des erwarteten Aldehydes die dem Aldehyd entsprechende Säure schließlich erhalten worden war. Daß diese eine doppelte Bindung enthielt, ließ sich durch eine Bromaddition nachweisen.

Bromaddition.

Es wurden 0·2934 g Substanz in CS₂ gelöst und so lange Bromlösung zugefügt, bis der letzte Tropfen Brom sich nicht mehr entfärbte. Die Bromlösung war mit Na₂S₂O₃ titriert und es enthielt 1 cm³ Bromlösung 0·02 g Br. Die 0·2934 g unserer Substanz verbrauchten 15·5 cm³ Bromlösung, d. i. 0·310 g Br.

Berechnet für C₇H₁₂O₃ . . . 0·326 g Br.

Calciumsalz der Säure.

In die kochende Lösung der Säure wurde gefälltes Calciumcarbonat eingetragen, solange noch CO₂ entwich, dann noch ein geringer Überschuß des CaCO₃ zugefügt, heiß filtriert

und das Filtrat eingedampft. Beim Erkalten fielen aus der Lösung nach längerem Stehen weiße Kristalle aus, die auf dem Tonteller abgepreßt wurden. Die Ca-Bestimmung ergab:

0·3025 g Salz bis zur Gewichtskonstanz geäugt, hinterließen 0·0517 g CaO.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für das Ca-Salz $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$
Ca 12·21	12·265

Durch diese Bestimmungen war also die Existenz der Säure erwiesen. Da nun diese Säure nur durch Oxydation an der Luft entstanden sein konnte, schien uns zur Darstellung des Aldehyds größere Vorsicht geboten.

Wir wiederholten daher den Versuch mit denselben Mengen im zugeschmolzenen Rohre, welches mit CO_2 gefüllt war. Wir erhitzten wieder einen Tag lang auf 110°; beim Öffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Diesmal nahmen wir das Reaktionsgemisch in so viel Wasser, als zur Lösung der Pottasche nötig war, auf und extrahierten die Lösung mit Äther. Die ätherische Lösung wurde nun mit Na_2SO_4 getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert, wobei wir Sorge trugen, daß bei all diesen Operationen die Apparate mit CO_2 gefüllt waren. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwarfen wir den gelben festen Rückstand sofort einer Vakuumdestillation; dabei sublimierten in den Hals des Kolbens bei 15 mm Druck und 65° feine Nadeln von gelblich-weißer Farbe, welche einen Schmelzpunkt von 49 bis 50° zeigten.

Die Elementaranalyse ergab für 0·1418 g Substanz 0·3397 g CO_2 und 0·1154 g H_2O .

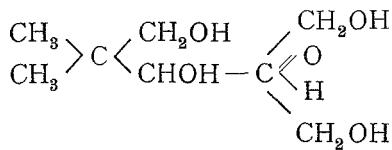
In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$
C..... 65·84	65·56
H..... 9·12	9·46

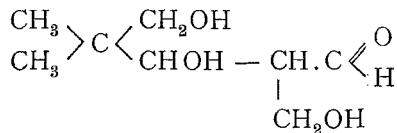
Die Abweichungen dürften daher kommen, daß schon teilweise Oxydation eingetreten war. Daß wir tatsächlich einen Aldehyd vor uns hatten, zeigte der beim Erwärmen mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung auftretende Silberspiegel und die Fuchsinsreaktion. Die Doppelbindung wiesen wir wieder durch eine Bromaddition nach. Einige Kristalle ließen wir einige Tage an der Luft stehen. Wenn sich auch diese äußerlich von dem ursprünglichen Produkt nur durch eine etwas dunklere gelbe Farbe unterschieden, so zeigte doch der Schmelzpunkt von 103° , daß eine fast vollständige Oxydation zur Säure eingetreten war. Leider erlaubte uns die zu geringe Substanzmenge nicht mehr, die Reduktion zum Glykol durchzuführen.

Versuch der Kondensation des Aldols mit Formaldehyd.

Als zweiten Teil unserer Aufgabe unternahmen wir es, das Schachner'sche Aldol mit Formaldehyd zu kondensieren. Diese Aufgabe bot mannigfaches Interesse, weil sich vermuten ließ, daß man durch Anlagerung von zwei Molekülen Formaldehyd an das Schachner'sche Aldol zu einem den Zuckerarten nahestehenden Körper gelangen könnte:



Durch Anlagerung von nur 1 Molekül Formaldehyd ließ sich ein Aldol erwarten:



Leider führten die diesbezüglichen Versuche zu keinem der erwarteten Resultate.

15 g Aldol wurden mit 20 g einer 40prozentigen Formalinlösung und einer gesättigten Pottaschelösung versetzt, wobei keine Erwärmung eintrat. Es bildeten sich in der Flüssigkeit zwei Schichten; nun wurde 6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei man eine Zunahme der oberen ölichen Schichte bemerken konnte. Auch war der früher starke Geruch nach Formaldehyd abgeschwächt. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der gelbe zählflüssige Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei einem Druck von 12 mm und der Temperatur von 85 bis 90° gingen einige Tropfen eines gelblich gefärbten Vorlaufes über. Bei 95° destillierte ein Körper, welcher im Ansatzrohr des Kolbens zu einer festen weißen Masse erstarnte. Auf der Tonplatte über H_2SO_4 getrocknet, zeigte diese einen Schmelzpunkt von 126°.

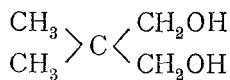
Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0·2178 g Substanz gaben 0·4596 g CO_2 und 0·2254 g H_2O .

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für</u> <u>$C_5H_{12}O_2$</u>
C.....	57·55	57·69
H	11·6	11·54

Der entstandene Körper erwies sich also durch die Analyse und den Schmelzpunkt als identisch mit dem von Just¹ dargestellten Glykol:



Um dieses merkwürdige Resultat auf seine Richtigkeit zu prüfen, wiederholten wir diesen Versuch. Das Ergebnis blieb dasselbe; wir erhielten wieder dieses Glykol und es zeigte sich,

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 76 (1896).

dass ein Teil des Schachner'schen Aldols unverändert zurückgewonnen wurde.

Zum Schlusse bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für das Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, sowie für die erteilten Ratschläge unseren wärmsten Dank auszusprechen und auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz für seine liebenswürdige Unterstützung bestens zu danken.
