

Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy

(Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe)

von

Dr. Adolf Franke.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1900.)

Die Aldehyde der Fettreihe unterscheiden sich von den Aldehyden cyklischer Verbindungen besonders in ihrem Verhalten gegen Alkali. Während die ersteren mit Ausnahme des Formaldehydes, der überhaupt eine gesonderte Stellung einnimmt, in allen bis jetzt untersuchten Fällen durch Alkali oder alkalisch reagierende Körper (Pottasche z. B.) zunächst immer Aldolcondensation¹ erleiden, geben die letzteren, die Aldehyde cyklischer Verbindungen, beim Behandeln mit wässrigem oder alkoholischem Alkali glatt den entsprechenden Alkohol und die entsprechende Säure. So liefert Benzaldehyd Benzylalkohol und Benzoesäure (Cannizzaros Reaction²), Furol Furylalkohol und Benzschleimsäure.³

Es schien mir nun von Interesse, festzustellen, ob dieser Unterschied im Verhalten der Aldehyde darauf zurückzuführen sei, dass in dem einen Falle die Aldehydgruppe mit einem Ring-complex, im anderen mit einer offenen Kette verbunden ist, oder

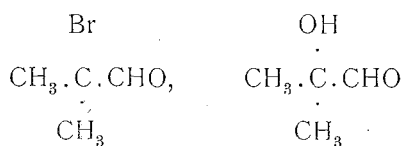
¹ Lieben, Monatshefte für Chemie, XVII, S. 88 ff. und dessen Schüler, ebenda, XVII, XVIII, XIX, XX.

² Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 129; XC, 252, XCII, 113.

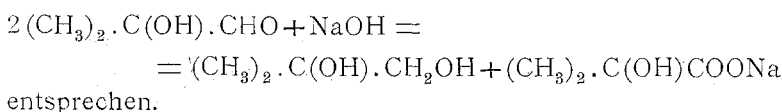
³ H. Schiff, Annalen der Chemie und Pharmacie, 239, 374; 261, 254; v. Wiesel und Tollens, ebenda, 272, 291.

ob die Ursache des verschiedenen Verhaltens darin zu suchen sei, dass bei den bis jetzt untersuchten Fettaldehyden an dem der benachbarten Kohlenstoffatome (α -Kohlenstoffatome) ein Wasserstoffatom sich befindet — was ja zur Aldolbildung im Sinne der Lieben-Zeisel'schen Regel nöthig ist —, während bei den aromatischen Aldehyden an jenen Kohlenstoff kein Wasserstoff gebunden ist.

Zur Entscheidung dieser Frage musste zunächst ein geeigneter Fettaldehyd ausfindig gemacht werden, der einerseits der Bedingung, am α -Kohlenstoff kein Wasserstoffatom gebunden zu haben, entspräche und anderseits nicht, wie beispielsweise das Chloral durch Alkali in Körper mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfalle. Als solcher bot sich der kürzlich von mir dargestellte α -Bromisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Brom¹), beziehungsweise der α -Oxyisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Oxy²) dar:



Die Versuche, welche mit dem letzteren ausgeführt wurden und im folgenden (experimentellem Theile) näher beschrieben werden sollen, haben ergeben, dass dieser Aldehyd beim Behandeln mit Natronlauge glatt den zugehörigen Alkohol (*as*-Dimethyläthylenglycol, Propan-1, 2-Diol-2-Methyl) und die entsprechende Säure (α -Oxyisobuttersäure, Propansäure-2-Methyl-2-Oxy) liefert, und zwar in den Mengenverhältnissen, welche der Gleichung:



Der α -Oxyisobutyraldehyd verhält sich demnach gegen Alkalien ebenso, wie die Aldehyde cyclischer Verbindungen,

¹ Monatshefte für Chemie, 1900, S. 81 f.

² Ebenda, 1900.

eine der Cannizzaro'schen analoge Reaction tritt auch bei Fettaldehyden ein, vorausgesetzt, dass sie den oben angeführten Bedingungen entsprechen.

Der beschriebene Reactionsverlauf zwischen α -Oxyisobutyraldehyd und Natronlauge ist zugleich auch geeignet, jene eigenthümliche Veränderung, welche der Isobutyraldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali erleidet, verständlich zu machen. Derselbe wird bekanntlich durch das genannte Agens glatt in die Isobuttersäure und einen zweiwertigen Alkohol (Octoglycol, $C_8H_{18}O_2$) übergeführt (Fossek'sche Reaction¹).

Die Constitution des Glycols wurde seinerzeit² von mir aufgeklärt und in einer späteren Arbeit gezeigt, dass das Alkali gemäß der von Lieben schon früher geäußerten Ansicht³ — auch in Form von alkoholischem Kali oder Natron angewendet — zunächst aldolisierend auf Isobutyraldehyd einwirkte, und dass das hierbei entstehende — isolierte — Isobutyraldol bei weiterer Behandlung mit alkalischem Kali oder Natron in Isobuttersäure und Octoglycol umgewandelt werde.⁴ Damit war zweifellos festgestellt, dass als erstes Zwischenproduct bei der Fossek'schen Reaction das Isobutyraldol anzusehen sei.

Dieses Isobutyraldol nun, in welches der Isobutyraldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron vollständig und glatt umgewandelt wird, sofern man durch gute Kühlung eine weitere Einwirkung des Alkalis hintanhält, besitzt eine dem α -Oxyisobutyraldehyd ähnliche Constitution, da es am α -Kohlenstoffatome auch kein Wasserstoffatom enthält; es ist also von vorneherein nicht unwahrscheinlich, dass es sich bei weiterer Einwirkung von Alkali demselben analog verhalten werde.

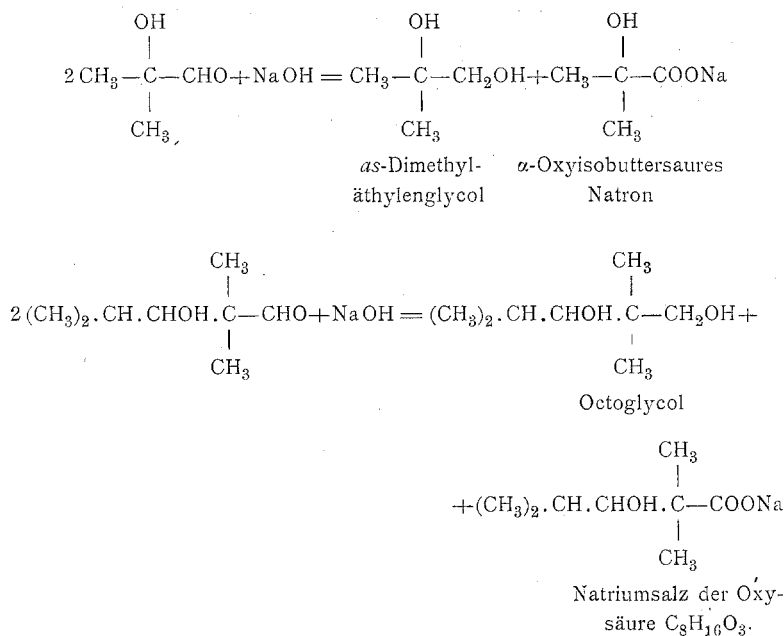
¹ Monatshefte für Chemie, 1883, S. 663; dieselbe tritt auch bei Anwendung eines Gemenges von Isobutyraldehyd (2 Moleküle) und einem anderen Aldehyd (1 Molekül) — wenn auch weniger glatt — ein, und es lässt sich das im folgenden betreffs des Herganges der Reaction Gesagte auch auf diese Fälle *mutatis mutandis* anwenden.

² Monatshefte für Chemie, 1896, S. 85.

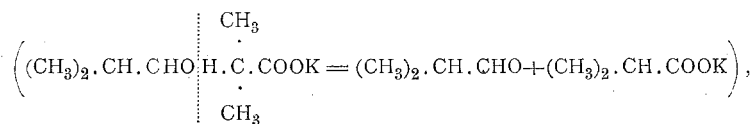
³ Ebenda, 1896, S. 8 f.

⁴ Ebenda, 1896, S. 666 f.

Und in der That steht die Bildung des Octoglycols aus Isobutyraldol in vollkommener Übereinstimmung mit der Bildung des *as*-Dimethyläthylenglycols aus α -Oxyisobutyraldehyd:



Aber auch die Bildung der Isobuttersäure lässt sich mit der der α -Oxyisobuttersäure in Einklang bringen, wenn man die Annahme macht, dass die Oxysäure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, welche bei völlig gleichartigem Reactionsverlaufe aus Isobutyraldol entstehen müsste (siehe die oben angeführte Gleichung) und auch thatsächlich immer in geringer Menge entsteht, nicht beständig sei, sondern durch Alkali in Isobuttersäure und Isobutyraldehyd zerlegt werde



welch letzterer dann wieder in Isobutyraldol, beziehungsweise Octoglycol und Oxysäure übergeführt würde u. s. w., bis

endlich der Aldehyd vollständig in Glycol und Isobuttersäure umgewandelt wäre.¹

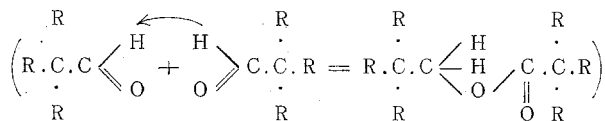
Mit dieser Annahme des Reactionsverlaufes steht auch das Mengenverhältnis des nach vollendeter Reaction gebildeten Glycols (1 Molecül) sowohl, als der Isobuttersäure (1 Molecül) zum angewendeten Aldehyde in vollständiger Übereinstimmung, denn nach einfacher Überlegung lässt sich auf Grund des oben Gesagten die Menge des Aldehydes, welcher in Glycol verwandelt wird (x), nach folgender Gleichung berechnen, wenn man die Gesamtmenge des angewendeten Aldehydes gleich 1 setzt:

$$x = \frac{1}{2^1} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{2^5} + \dots = \frac{2}{3}.$$

In gleicher Weise ergibt sich die in Isobuttersäure verwandelte Menge (y):

$$y = \frac{1}{4} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{4^3} + \dots = \frac{1}{3}.$$

Was die »zugleich oxydierende und reducirende Wirkung« des Alkalis auf die aromatischen und die im vorhergehenden besprochenen Fettaldehyde anlangt, vermöge welcher dieselben in den Alkohol und in die Säure mit gleicher Kohlenstoffanzahl übergeführt werden, so schließe ich mich der von dem leider so früh verstorbenen Dr. Leopold Kohn ausgesprochenen Meinung² an, dass hiebei zunächst Estercondensation stattfinde:



und bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche diese Annahme einer »Estercondensation« für den speciellen Fall des α -Oxyisobutyraldehydes bestätigen sollen.

¹ Diese Annahme bedurfte einer experimentellen Überprüfung. Entsprechende Versuche wurden im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Ad. Lieben ausgeführt und sind schon so weit gediehen, dass durch sie der oben angeführte Reactionsverlauf bestätigt erscheint.

² Monatshefte für Chemie, 1898, S. 16 f.

Experimenteller Theil.

Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes.

Obwohl ich die Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes in einer früheren Mittheilung¹ schon beschrieben habe, sehe ich mich genöthigt, noch einiges über diesen Gegenstand zu bemerken, da es sich zeigte, dass dieselbe bei Verwendung größerer Mengen nicht glatt verlaufe.

Es entstand wohl auch beim Kochen von 60 g Bromisobutyraldehyd mit Wasser in der berechneten Menge ein Öl, welches alle Eigenschaften des α -Oxyisobutyraldehydes (Geruch, Consistenz, Geschmack u. a.) besaß. Bei der Destillation dieses Productes unter gewöhnlichem Drucke trat aber Dunkelfärbung ein, und nur ein Theil gieng beim Siedepunkte des Oxyaldehydes (135°) über, während ein großer Theil bei höherer Temperatur, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen, unter Zurücklassung eines nicht geringen, kohligen Rückstandes destillirte. Auch der zwischen 130 und 140° übergegangene Antheil zeigte nicht den angenehmen Geruch des reinen Oxyaldehydes, wie ich ihn beim Arbeiten mit kleinen Mengen erhalten hatte, sondern einen schwach brenzlichen Geruch, der offenbar durch eine geringe Beimengung von Zersetzungsproducten verursacht wurde.

Als ich dann bei einem zweiten Versuche die Destillation im Vacuum vornahm, gieng nur ein kleiner Theil unter 100°, der weitaus größere Theil jedoch bei einer Temperatur von 130 bis 150° als wasserhelle, außerordentlich zähflüssige Masse über, die allem Anscheine nach mit dem von Gorbow und Kessler beschriebenen,² polymeren Oxyaldehyd identisch sein dürfte. In der That verwandelte sich dieses bei der Vacuumdestillation erhaltene Product beim Erhitzen am Rückflusskühler unter Dunkelfärbung zum größten Theile in monomeren α -Oxyisobutyraldehyd, welcher bei der darauffolgenden Destillation unter gewöhnlichem Drucke von 130 bis 140° unter Zurücklassung eines nicht unbeträchtlichen Theiles hochsiedender, dunkel gefärbter Substanzen übergieng.

¹ Monatshefte für Chemie, 1900, S. 84.

² Berl. Ber., 23, R. 328.

Es scheint demnach, dass der α -Oxyisobutyraldehyd sich unter gewissen Umständen — namentlich, wenn man mit größeren Mengen arbeitet — polymerisire und aus der polymeren Modification nur unter theilweiser Zersetzung zurückgewonnen werden könne,¹ weshalb es von Vortheil sein dürfte, zur Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes nur kleine Mengen (10 g) Bromisobutyraldehyd zu verarbeiten, so wie ich es in der oben angeführten Mittheilung beschrieben habe.

Außerordentlich einfach gestaltet sich die Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes dann, wenn es nicht nöthig ist, denselben zu isolieren. Man erhält ihn nämlich in fast der berechneten Menge gelöst in Wasser, wenn man auf Bromisobutyraldehyd die entsprechende Menge (1 Molecül) zehnpromcentiger titrierter Natronlauge in der Kälte einwirken lässt. Auf diese Weise kann man auch ohne Verlust auf einmal größere Mengen verarbeiten, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Ich habe sowohl das Verhalten des α -Oxyisobutyraldehydes, als auch des α -Bromisobutyraldehydes zu Natronlauge untersucht und in beiden Fällen dieselben Endproducte (α -Oxyisobuttersäure und α -Oxyisobutylalkohol) erhalten.

Einwirkung von Natronlauge auf Oxyisobutyraldehyd.

16.3 g α -Oxyisobutyraldehyd, welcher auf die oben besprochene Weise aus 60 g Monobromaldehyd gewonnen und bei einer Temperatur von 130 bis 140° übergegangen war, wurde mit 40 cm^3 verdünnter Natronlauge (1 cm^3 = 0.0992 g) nach und nach versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Dann wurde am Wasserbade einige Zeit lang zur Vollendung der Reaction erwärmt und die dunkelgefärbte, wässrige, alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein tief honiggelbes, dickliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruche, wie er den meisten Glycolen eigen ist. Dasselbe gieng bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke — die Destillation im Vacuum

¹ Auch Gorbow und Kessler, welche den α -Oxyisobutyraldehyd zuerst dargestellt haben, gaben (l. c.) an, dass derselbe außerordentlich leicht in die polymere Modification übergehe.

hatte sich wegen heftigen Schäumens als undurchführbar erwiesen — zum großen Theile bei einer Temperatur von 170 bis 174° (uncorr.) als dicke, fast farblose Flüssigkeit über, die charakteristischen Glycolgeruch zeigte.

Die Fraction 170 bis 174° wurde nach dem Trocknen mit frischgeglühter Pottasche nochmals destilliert, wobei der weitaus größte Theil bei 177° (corr.) übergieng.

Bei der Analyse ergaben:

- I. 0·2985 g Substanz 0·2823 g Wasser und 0·5947 g Kohlensäure, i. e. 0·03137 g Wasserstoff und 0·16219 g Kohlenstoff.
- II. 0·2890 g Substanz 0·2786 g Wasser und 0·5737 g Kohlensäure, i. e. 0·0309 g Wasserstoff und 0·15646 g Kohlenstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	54·33	54·14
H	10·51	10·17

Wenn auch diese Zahlen etwas von den für das *as*-Dimethylenglycol ($C = 53·33\%$, $H = 11·11\%$) abweichen, so ist doch kaum daran zu zweifeln, dass das erhaltene Product als *as*-Dimethyläthylenglycol anzusprechen sei, da alle Eigenschaften, Siedepunkt, Consistenz, Geruch, mit den für diesen Körper angegebenen¹ übereinstimmen. Eine weitere Reinigung des Productes schien mir wegen der geringen Menge, die mir zur Verfügung stand, ziemlich aussichtslos und besonders deshalb überflüssig, weil ich, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Natronlauge auf den Monobromisobutyraldehyd denselben Körper in vollkommener Reinheit erhielt.

Zur Gewinnung der bei der Reaction entstandenen Säuren wurde die von ätherlöslichen Neutralproducten befreite alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Äther ausgezogen. Derselbe hinterließ 6·7 g einer krystallisierten Säure, der noch eine geringe Menge einer braunen zähen Flüssigkeit anhaftete. Die letztere wurde nach dem Versetzen mit wenig

¹ Berl. Ber., 9, 448 (Nevole); Berl. Ber., 21, 1232 (Wagner).

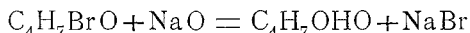
Wasser, wobei die feste Säure in Lösung gieng, während die Verunreinigungen zum größten Theile in Form brauner Flocken ungelöst blieben, durch Filtration entfernt und die aus der wässerigen Lösung durch Ausziehen mit Äther gewonnene Säure der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen. Dabei gieng der größte Theil von 210 bis 213° über und erstarrte in der Vorlage zu farblosen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. Dieselben wurden auf der Thonplatte von geringen Mengen anhaftender Flüssigkeit befreit und zeigten dann den Schmelzpunkt 80° (corr.).

Der beobachtete Siedepunkt, der Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften stimmen vollständig mit den für α -Oxyisobuttersäure angegebenen überein.

Außer den beiden beschriebenen Producten, α -Oxyisobutyralkohol und α -Oxyisobuttersäure war nur eine geringe Menge dunkel gefärbter, harziger Substanzen entstanden.

Einwirkung von Natronlauge auf Monobromisobutyraldehyd.

31 g reinen, nach der in einer früheren Mittheilung (l. c.) beschriebenen Methode gewonnenen α -Monobromisobutyraldehydes wurden in der Kälte nach Zufügung von etwas Phenolphthaleïn mit 87·3 cm^3 gestellter Natronlauge (1 cm^3 = 0·0992 g NaOH) versetzt. Anfangs trat unter Erwärmung sofortige Entfärbung ein, späterhin verblieb Rothfärbung. Beim Zurücktitrieren auf farblos wurden 5·9 cm^3 einer Schwefelsäure vom Titer 0·10092 gebraucht (entsprechend einer Menge von 5 cm^3 der angewendeten Natronlauge). Somit wurden 82·3 cm^3 Natronlauge durch den Monobromaldehyd neutralisiert, während sich nach der Gleichung:



für 31 g 8·21 g NaOH, i. e. 82·7 cm^3 berechnen. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass sich ein kleiner Theil (nicht ganz 1 g) durch Polymerisation der Einwirkung von Natronlauge entzog, weshalb die verbrauchte Menge Natronlauge etwas zu groß ist. Nichtsdestoweniger ergibt sich aber, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf Monobromaldehyd zunächst das Brom glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, und dass der hierbei gebildete Oxyaldehyd durch Natronlauge in der

Kälte keine nennenswerte Veränderung, durch welche Alkali verbraucht würde, erleidet.

Zu der erhaltenen neutralen Flüssigkeit wurden 40 cm^3 der gestellten Natronlauge zugefügt, und einige Stunden lang am Wasserbade erwärmt, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Dann wurde mit Äther im Schacherlapparate extrahiert und das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Neutralproduct ($9\cdot5\text{ g}$, i. e. ungefähr die berechnete Menge¹) unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Dabei gieng bis 170° fast nichts über, dann von 177 bis 190° ein schwach gelbes, dickes Öl (über 5 g); eine nicht unbeträchtliche Menge dunkel gefärbter, hochsiedender Producte (circa 3 g) blieb im Kolben zurück. Dieselben dürften sich erst während der Destillation gebildet haben, da erst beim Erhitzen Dunkelfärbung eintrat und der Geruch nach Zersetzungsproducten sich bemerkbar machte.

Die Fraction 177 bis 190° wurde mit frisch geglühter Pottasche getrocknet und nochmals unter gewöhnlichem Drucke destilliert, wobei fast die gesammte Menge bei 176° als farblose, dickliche Flüssigkeit vom charakteristischen Glycolgeruche überging.

Bei der Analyse gaben:

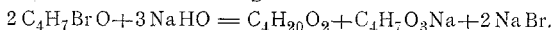
$0\cdot2870\text{ g}$ Substanz $0\cdot2845\text{ g}$ Wasser und $0\cdot5636\text{ g}$ Kohlensäure, i. e. $0\cdot03161\text{ g}$ Wasserstoff und $0\cdot1537\text{ g}$ Kohlenstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf <i>as</i> -Dimethyläthylenglycol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$)
H.	11·01	11·11
C.	53·56	53·33

Auch im chemischen Verhalten zeigte das erhaltene Neutralproduct sich vollkommen identisch mit dem schon bekannten *as*-Dimethyläthylenglycol; es gab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Isobutyraldehyd, eine Reaction, welche für den genannten Körper charakteristisch ist.²

¹ Berechnet nach der Gleichung:



² Berl. Ber., 9, 448 (Nevole).

Die bei der Reaction entstandene Säure wurde aus der vom ätherlöslichen Neutralproducte befreiten Lösung durch Ansäuern und Ausziehen mit Äther gewonnen. Sie hinterblieb nach Abdestillieren des Äthers in reichlicher Menge (über 6 g) zunächst als dunkel gefärbter Syrup, der aber beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali alsbald zu großen, deutlich ausgebildeten Krystallen erstarrte, welchen noch etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit anhaftete. Von letzterer wurden sie auf der Thonplatte befreit und zeigten dann den Schmelzpunkt der α -Oxyisobuttersäure (80° corr.).

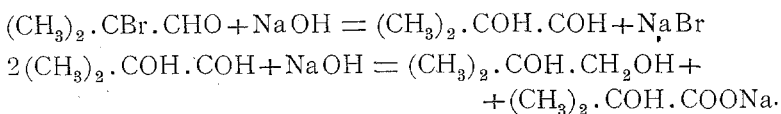
Überdies bestimmte ich auch das Moleculargewicht der Säure durch Titration.

0.1202 g der Säure verbrauchen, in Wasser gelöst und mit einer kleinen Menge Phenolphthalein versetzt, zur Rothfärbung 11.4 cm^3 einer $1/10$ n. Natronlauge.

Daraus berechnetes Moleculargewicht. 105.4

Auf $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ berechnet. 104

Natronlauge wirkt demnach auf α -Bromisobutyraldehyd so ein, dass zunächst das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Bei weiterer Einwirkung in der Wärme entstehen dann dieselben Producte, wie aus α -Oxyisobutyraldehyd, nämlich α -Oxyisobutylalkohol und α -Oxyisobuttersäure:



Das im Vorhergehenden beschriebene, den aromatischen Aldehyden analoge Verhalten des α -Oxyisobutyraldehydes legt den Gedanken nahe, dass auch eine andere, sehr interessante Reaction, welche bisher nur bei aromatischen Aldehyden beobachtet wurde, bei demselben unter geeigneten Bedingungen eintreten werden, nämlich die »Benzoincondensation«. Mit diesbezüglichen Versuchen bin ich beschäftigt und hoffe, über dieselben bald Mittheilung machen zu können.